



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

PŘÍPRAVA NANODRÁTŮ PRO FOTONIKU

PREPARATION OF NANOWIRES FOR PHOTONICS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MARTIN MIKULA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. MIROSLAV KOLÍBAL, PhD.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Martin Mikula**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Příprava nanodráťů pro fotoniku

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

ZnO je atraktivní polovodičový materiál s šířkou zakázaného pásu odpovídající UV oblasti (3,37 eV). ZnO je možné dopovat atomy Al a Ga a tak dosáhnout vysoké koncentrace nosičů náboje, což potenciálně může vést k posunu plazmové rezonanční frekvence ZnO nanostruktur (např. nanodráťů) do blízké infračervené oblasti, kterou je možné využít pro přímou detekci biomolekul. Student se zapojí do aktivit výzkumné skupiny mající za cíl výrobu vysoce dopovaných ZnO nanodráťů a také perovskitu, bude hledat experimentální podmínky vhodné pro růst těchto struktur kompatibilní s elektronovým mikroskopem a podílet se na jejich analýze relevantními technikami.

Cíle diplomové práce:

1. Navrhněte experimentální postupy pro přípravu ZnO nanodráťů a dosažení vysokého dopování a pokuste se je realizovat
2. Otestujte možnosti přípravy perovskitových nanodráťů,, analyzujte připravené vzorky relevantními technikami.

Seznam doporučené literatury:

AGRAWAL, A., JOHNS, R. W. a MILLIRON, D. J. Control of Localized Surface Plasmon Resonances in Metal Oxide Nanocrystals. Annual Review of Materials Research. 2017, 47(1), 1-31.

OKSENBERG, E., SANDERS, E., POPOVITZ-BIRO, R., LOHOUBEN, L. a JOSELEVICH, E. Surface-Guided CsPbBr₃ Perovskite Nanowires on Flat and Faceted Sapphire with Size-Dependent Photoluminescence and Fast Photoconductive Response. Nano Letters. 2017, 18(1), 424-433.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Táto práca sa zaoberá nanodrátmi oxidu zinočnatého a bromidu cézno-olovnatého. Hlavným cieľom bola príprava nanodrátov ZnO pomocou MBE. To sa do istej miery naplniť podarilo a došlo k rastu ihlicovitých útvarov ZnO. Ďalším cieľom bolo charakterizovať už pripravené nanodráty ZnO. Určená bola polarita ich povrchu, preskúmaný bol vplyv mriežkových porúch a bola vyhodnotená snaha o ich dopovanie. Vedľajším cieľom bola charakteristika nanoštruktúr bromidu cézno-olovnatého. Príprava nanodrátov bromidu cézno-olovnatého však zostáva problematická.

Summary

This thesis is dealing with nanowires of zinc oxide and of cesium lead bromide. Main goal was a preparation of ZnO nanowires using MBE. This goal was partially achieved and growth of needle-like structures was observed. Another goal was characterization of already prepared ZnO nanowires. We successfully determined polarity of their surfaces, examined the influence of lattice defects and assessed the result of their doping. Side goal of this work was characterization of nanostructures of cesium lead bromide. However, preparation of cesium lead bromide nanowires remains an open issue.

Klíčová slova

Nanodráty, Oxid Zinočnatý, Fotoluminiscencia, Perovskity, Bromid cézno-olovnatý.

Keywords

Nanowires, Zinc Oxide, Photoluminescence, Perovskites, Cesium Lead Bromide.

MIKULA, M. *Příprava nanodrátů pro fotoniku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 49 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Miroslav Kolíbal, PhD.

Prehlasujem, že som túto prácu napísal sám, pod vedením doc. Ing. Miroslava Kolíbala, PhD., a všetky zdroje, ktoré som použil, sú uvedené v zozname literatúry.

Bc. Martin Mikula

Ďakujem všetkým, ktorí mi pomohli vytvoriť túto prácu, menovite potom doc. Ing. Miroslavovi Kolíbalovi, PhD., za jeho trpezlivosť a cenné rady a pripomienky. Ďalej by som chcel poďakovať Matějovi Nedvědovi za prípravu niektorých vzoriek a Ing. Martinovi Konečnému za pomoc s niektorými meraniami. Na záver by som chcel poďakovať svojej rodine a všetkým, ktorí mi pomohli s prácou.

Tato práce / Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Bc. Martin Mikula

Obsah

1	Úvod	2
2	Príprava a charakteristika nanoštruktúr	3
2.1	Molecular Beam Epitaxy	3
2.2	Fotoluminiscencia	5
2.3	Ramanovská spektroskopia	7
3	Oxid zinočnatý	11
3.1	Oxid zinočnatý - vlastnosti	11
3.2	Charakteristika nanodráťov ZnO	13
3.2.1	Polarita povrchu ZnO	13
3.2.2	Poruchy kryštalickej mriežky ZnO	16
3.2.3	Dopovanie	21
3.3	Príprava nanodráťov ZnO	27
3.3.1	Depozičná aparatura	27
3.3.2	Experimentálne výsledky	30
4	CsPbBr₃	36
4.1	Perovskity	36
4.1.1	CsPbBr ₃	37
4.2	Príprava nanoštruktúr CsPbBr ₃	38
4.3	Charakteristika nanoštruktúr CsPbBr ₃	41
5	Záver	44

1. Úvod

Ako nanodráty sú označované monokryštalické nanoštruktúry tvaru drôtu či tyče, typicky s priemerom menej než sto nanometrov a dĺžkou v stovkách nanometrov až v desiatkach mikrometrov. Pomer medzi ich dĺžkou a priemerom tak dosahuje hodnoty okolo 1000, vďaka čomu je možné považovať ich za jednorozmerné štruktúry. Existencia nanodrátov, metódy a princípy ich rastu sú predmetom výskumu už od ich objavu v šesťdesiatych rokoch ([1]). Prvé pripravené a skúmané nanodráty boli kremíkové a od tej doby boli pripravené z mnohých ďalších polovodičov (germánium, gálium nitrid...), kovov (meď, nikel...) a aj izolantov (SiO_2 ...). Ich využitie v praxi je zatiaľ problematické, no obrovský potenciál majú najmä v elektronike, nanofotonike či optoelektronike.

Z tohto hľadiska je veľmi zaujímavým materiálom oxid zinočnatý (ZnO). Jeho najväčšou výhodou, napríklad v porovnaní s nitridom gália (GaN), je ľahká dostupnosť materiálov. Jeho zakázaný pás má šírku 3,37 eV pri izbovej teplote, čo zodpovedá blízkej UV oblasti. To umožňuje jeho využitie na výrobu modrých luminiscenčných diód ([2]), UV laserov ([3]), či detekciu rôznych plynov ([4]).

Cieľom tejto práce je predovšetkým rast ZnO nanodrátov pomocou MBE (Molecular Beam Epitaxy) metódy. V tomto smere práca nadväzuje na experimenty s rastom nanodrátov oxidu zinočnatého, opísané v [5] a [6]. V prvej časti tejto práce sú predstavené a v krátkosti charakterizované využité techniky rastu a charakteristiky nanodrátov. Konkrétne sa jedná o MBE, fotoluminiscenciu a Ramanov rozptyl. Ďalšia časť je potom venovaná oxidu zinočnatému. Po všeobecnom opise oxidu zinočnatého nasleduje charakteristika už pripravených nanodrátov ZnO . Skúmaný je vplyv porúch kryštalickej mriežky, predovšetkým kyslíkových vakancií, na fotoluminiscenciu, Ramanov rozptyl a fotoelektrónovú spektroskopiu. Okrem toho je stručne charakterizovaná problematika dopovania nanodrátov a vyhodnotené sú výsledky dopovania už pripravených nanodrátov pomocou iónovej implantácie. Záver druhej časti je venovaný príprave nanodrátov ZnO . Opísaná je použitá depozičná aparátúra, priebeh experimentu a vyhodnotené sú výsledky depozícií (pomocou fotoelektrónovej spektroskopie, skenovacej elektrónovej mikroskopie a fotoluminiscencie). Posledná časť práce sa zaoberá perovskitom CsPbBr_3 , charakterizovaný je materiál samotný a sú vyhodnotené výsledky experimentov s cieľom rásť nanodráty CsPbBr_3 , využitím fotoluminiscencie a elektrónovej mikroskopie.

2. Príprava a charakteristika nanoštruktúr

Táto kapitola sa zaoberá použitými metódami rastu a charakteristiky nanoštruktúr. Menovite budú opísané MBE (angl. Molecular Beam Epitaxy), fotoluminiscencia a ramanová spektroskopia.

2.1. Molecular Beam Epitaxy

Molecular Beam Epitaxy (skr. MBE) je metóda epitaxného rastu tenkých vrstiev a nanoštruktúr. Technológia bola vyvinutá koncom šesťdesiatych rokov v Bellových laboratóriách ([7]). Od tej doby bola vylepšovaná a dnes predstavuje špičkovú metódu pre rast materiálov. Základným predpokladom jej funkcie je ultra vysoké vákuum (skr. UHV) v MBE komore, čo prakticky znamená tlak menej než 10^{-7} Pa - prostredie v komore teda obsahuje veľmi malé množstvo nečistôt. To potom priamo umožňuje dosiahnuť vysokú čistotu rastených materiálov, dobre definované rozhrania medzi rôznymi materiálmi, presné pomery medzi prvkami viaczložkových materiálov, či presné koncentrácie dopantov. Ďalšou výhodou UHV podmienok je nárast strednej voľnej dráhy molekúl (resp. atómov) odparených materiálov. Tá je v UHV podmienkach väčšia než vzdialenosť zdroja materiálu od substrátu (tá býva najviac niekoľko desiatok centimetrov). Odparené materiály preto spolu interagujú až po dopade na substrát. Zdrojový materiál je v pevnom skupenstve a veľmi vysokej čistoty, čo tiež význame prispieva k vysokej čistote výsledných vrstiev a taktiež zjednodušuje chemické reakcie na substráte (keďže nie sú prítomné prekurzorové materiály). Odparený je pomocou efúznej cely, ktorá umožňuje presnú kontrolu toku odpareného materiálu. Tok odpareného materiálu je možné vyjadriť pomocou Hertzovej-Knudsenovej rovnice ([8]),

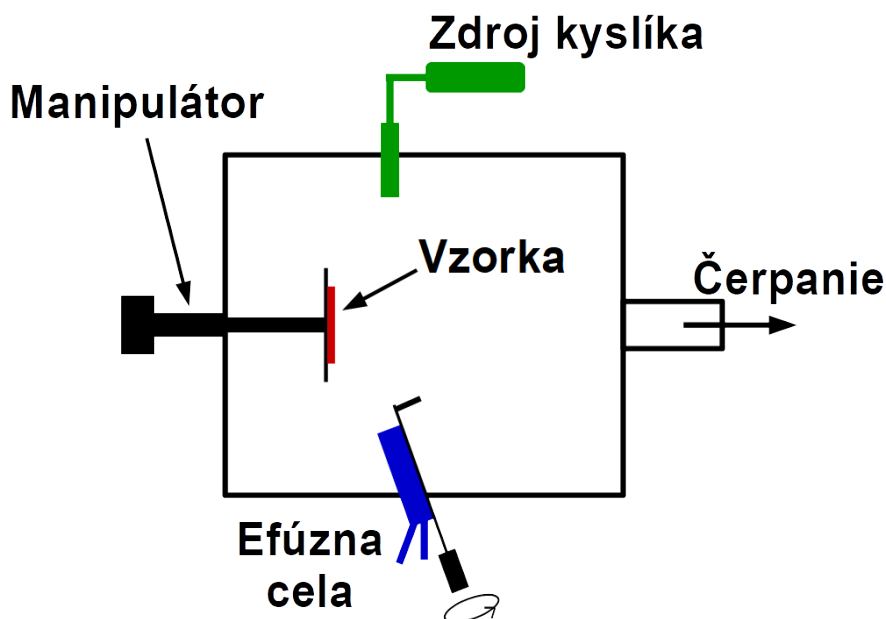
$$J = \frac{\alpha P N_A}{\sqrt{2\pi M R T}}, \quad (2.1)$$

ktorá udáva tok molekúl (resp. atómov) cez plochu za jednotku času. Symbol α v rovnici je koeficient prichytávania (angl. sticking coefficient), P je tlak nasýtených pár materiálu, N_A je Avogadrova konštanta, M je molárna hmotnosť častice deponovaného materiálu, T je teplota materiálu a R plynová konštanta. Z rovnice je vidieť, ako je možné pomocou fyzikálnych vlastností materiálu možné regulovať tok materiálu. Tým je umožnená už spomínaná vysoká presnosť experimentov. K nej prispieva aj prítomnosť uzáveru cely (angl. shutter), ktorý umožňuje prerušiť tok pár v kratšom časovom okamihu, než je doba rastu jednej monovrstvy. Možnosť sledovať rast jednotlivých vrstiev je zabezpečená častou prítomnosťou RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) zariadenia, ktorého elektrónovým zdrojom je pod malým uhlom ostreľovaný substrát. MBE je možné kombinovať s veľkým množstvom ďalších techník ako napríklad LEED (Low Energy Electron Diffraction) či hmotnostná spektroskopia, čo umožňuje presnú a okamžitú in-situ analýzu experimentu, bez vystavenia vzorky atmosfére.

Rast oxidových materiálov, napríklad oxidu zinočnatého (ZnO), vyžaduje prítomnosť zdroja kyslíka. Pre ZnO je možné využiť pomerne veľké množstvo zdrojov, ako napríklad peroxid vodíka (H_2O_2), ktorý bol využitý v tejto práci, izopropylalkohol ([13]), oxid du-

2.1. MOLECULAR BEAM EPITAXY

sičitý NO_2 ([9]), atomárny kyslík vytvorený pomocou plazmového zdroja ([10]), či vodu ([11]). Na obrázku 2.1 je schéma jednoduchej MBE komory pre rast oxidov. Vzorka je umiestnená v držiaku manipulátora. Ten umožňuje presné polohovanie vzorky a zároveň umožňuje pripojenie kontaktov pre ohrev vzorky. Spôsob pripojenia kyslíkového zdroja závisí na jeho type, pre peroxid vodíka je pripojenie realizované jednoduchým prepúšťacím ventilom, ktorý umožňuje presnú reguláciu tlaku peroxidu v komore. Peroxid je v nádobe z nerezovej ocele. Efúzna cela je pripojená cez klasickú CF prírubu (z angl. ConFlat) s medeným tesnením, ktorá zabezpečuje dobré tesnenie, umožňujúce dosiahnuť UHV podmienky v komore. Pripojených a využívaných môže byť viacero ciel súčasne, predovšetkým pri raste viaczložkových materiálov. Čerpanie MBE komory býva zabezpečené viacstupňovým systémom. Základ tvorí mechanická pumpa, schopná čerpať do tlaku v jednotkách pascalov. Pre dosiahnutie nižších tlakov sú využívané turbomolekulárne pumpy (do približne 10^{-7} Pa) a ešte nižší tlak ($<10^{-9}$ Pa) je možné dosiahnuť pomocou kryopúmp alebo iónových púmp. Aby sa minimalizovalo znečistenie komory jej vystavením atmosfére, vzorky sú zakladané cez tzv. zakladaciu komoru (angl. load-lock), z ktorej sú manipulátorom založené do samotnej MBE komory. Rovnakým spôsobom sú z komory aj vytiahnuté.



Obr. 2.1: Jednoduchá schéma MBE komory pre rast oxidových materiálov. Manipulátor umožňuje polohovanie vzorky a jej ohrev. Zdroj kyslíka a jeho pripojenie môžu byť rôzne v závislosti na deponovanom materiáli a samotnom zdroji. Efúzných ciel môže byť pripojených viacero súčasne. Na cele je zakreslený aj jej uzáver. Ovládaný je manuálne, otočným manipulátorom, ako znázorňuje šípka. Čerpanie je viacstupňové, tvorené vždy minimálne mechanickou pumpou a turbomolekulárnou vývevou.

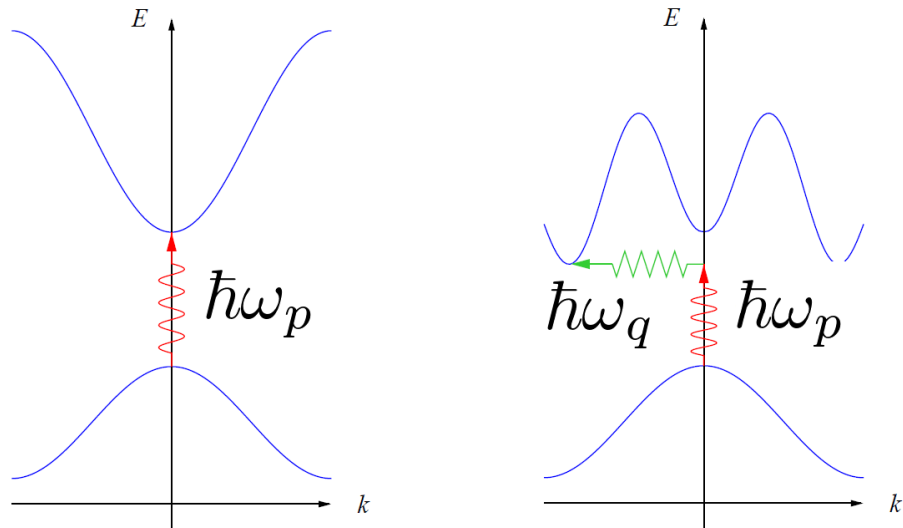
2.2. Fotoluminiscencia

Fotoluminiscencia je špeciálny prípad (alebo skôr označenie) luminiscencie polovodičových materiálov pri ožiarení krátkovlnným svetlom, najčastejšie ultrafialovým (UV). Dopadajúci fotón môže byť materiálom absorbovaný. Energia fotónu je predaná elektrónu vo valenčnom páse a ten je excitovaný do vodivostného pásu. Tento prechod môže byť dvoch typov: priamy a nepriamy. Vyplýva to priamo z pásovej štruktúry polovodičov, ktorá umožňuje existenciu priameho a nepriameho zakázaného pásu a tým aj priameho a nepriameho prechodu (obr. 2.2). V k -priestore sa maximum valenčného pásu a minimum vodivostného pásu môžu nachádzať priamo nad sebou. V takom prípade sa jedná o priamy zakázaný pás a dochádza k priamemu prechodu. Ak sa maximum valenčného pásu a minimum vodivostného pásu nenachádzajú priamo nad sebou, jedná sa o nepriamy zakázaný pás a dochádza k nepriamemu prechodu. V prípade priameho prechodu tak excitujúci fotón predáva energiu elektrónu vo valenčnom páse a ten prechádza do vodivostného pásu. Prechod elektrónu v polovodiči s nepriamym prechodom cez zakázaný pás je komplikovanejší. Nemôže k nemu totiž dôjsť len za pomoci absorbovaného fotónu, pretože ten má len veľmi malý vlnový vektor a neplatili by tak zákony zachovania hybnosti a energie. Na pomoc prichádza fonón. Ten má vlnový vektor dostatočne veľký a umožní tak prechod elektrónu do vodivostného pásu. Fonón môže pri tomto procese vzniknúť, alebo zaniknúť, ak bol tepelne excitovaný ešte pred absorpciou. Príslušné zákony zachovania potom majú tvar:

$$\vec{k}_e \pm \vec{q} = \vec{k}_p, \quad (2.2)$$

$$E_g \pm \hbar\omega_q = \hbar\omega_p, \quad (2.3)$$

kde ω_p je frekvencia absorbovaného fotónu, ω_q je frekvencia fonónu, E_g je energia zakázaného pásu a vektor \vec{q} a vektory \vec{k}_e a \vec{k}_p sú vlnové vektory zodpovedajúcich častíc (fonónu, resp. elektrónu a fotónu).



Obr. 2.2: Schematické znázornenie priameho a nepriameho zakázaného pásu a priameho a nepriameho prechodu pri absorpcii fotónu. Prevzaté z [12] a upravené.

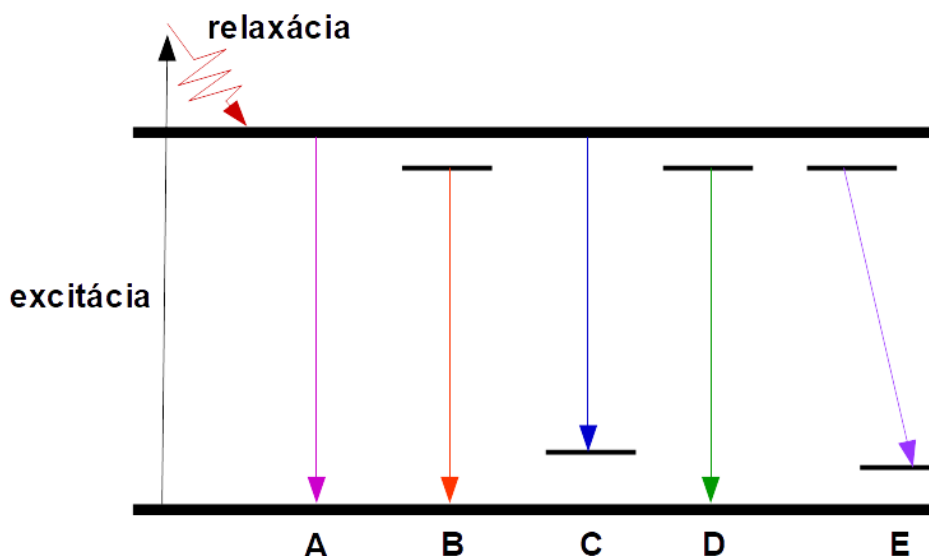
2.2. FOTOLUMINISCENCIA

Keďže energia fotónov z excitačného zdroja je vo všeobecnosti vyššia než energia zakázaného pásu, elektrón je excitovaný do vyšších hladín vodivostného pásu. Tam dochádza k tepelnej relaxácii elektrónov, kedy vyžiaria časť svojej energie vo forme optických a akustických fonónov ([13]). Tým sa dostávajú k spodnej hrane vodivostného pásu, odkiaľ sa môžu vrátiť späť do valenčného pásu. Pri tom dochádza k vyžiareniu energie, ktorá zodpovedá šírke zakázaného pásu. Táto energia môže byť vyžiarená nežiarivo, napríklad v podobe fonónov. Môže však dôjsť aj k žiarivému prechodu, čo sa prejaví ako pík vo fotoluminiscenčnom spektre na vlnovej dĺžke zodpovedajúcej energii zakázaného pásu.

Samozrejme, že v reálnych polovodičoch sa nejedná o jediný spôsob prechodu elektrónu medzi valenčným a vodivostným pásom. V polovodičoch s vysokou čistotou a za nízkych teplôt môže pri excitácii elektrónu vznikať tzv. excitón. Excitón je kvazičastica, tvorená viazaným párom elektrón-diera. Excitóny sa môžu pohybovať v kryštále a časom rekombinujú, pričom sa ich energia vyžiari buď vo forme fotónu, alebo je odovzdaná inému elektrónu. Excitóny majú väzobnú energiu maximálne v desiatkach milielektrónvoltov, pre oxid zinočnatý je to 60 meV ([14]). Okrem toho majú výrazný vplyv na fotoluminiscenciu nečistoty v kryštálovej mriežke. Tie môžu byť dvoch typov, akceptory alebo donory. Akceptorové atómy majú o jeden valenčný elektrón menej než atómy polovodiča, v ktorom sa nachádzajú. Akceptorový atóm má k sebe naviazanú dieru a môže prijať valenčný elektrón. Na to je potrebné dodať tomuto atómu energiu, čím vzniká viazaná akceptorová hladina v zakázanom páse, posunutá o hodnotu excitačnej energie nad zakázaný pás. Môže teda dochádzať k prechodom elektrónov z vodivostného pásu na akceptorovú hladinu. Fotón, ktorý sa pri tom vyžiari, má väčšiu vlnovú dĺžku, než fotón, ktorý prechádza až do valenčného pásu. Podobne sa správajú donorové atómy, ktoré majú o jeden valenčný elektrón navyše. Tieto atómy tiež vytvárajú viazané stavy v zakázanom páse, takzvané donorové stavy. Elektróny z týchto stavov môžu prechádzať do valenčného pásu, pričom sa vyžiari fotón s vlnovou dĺžkou väčšou, než zodpovedá zakázanému páse. Môže dochádzať aj ku kombinácii vplyvu akceptorových a donorových atómov, ktoré sa môžu v mriežke vyskytovať súčasne a elektróny môžu prechádzať z donorového stavu na akceptorový. Jednotlivé prechody sú znázornené na obrázku 2.3.

Ako excitačný zdroj je využívaný laser. Keďže elektrónu je potrebné dodať minimálne energiu zodpovedajúcu šírke zakázaného pásu, musí mať fotón zo zdroja kratšiu vlnovú dĺžku, než aká zodpovedá energii zakázaného pásu. Pre polovodiče sú zvyčajne využívané lasery svietiace v blízkej UV oblasti (vlnové dĺžky medzi 300 a 350 nm). Pre polovodiče s úzkym zakázaným pásom je možné využiť aj modré a zelené lasery. Avšak intenzita fotoluminiscenčného spektra rastie s intenzitou excitačného žiarenia a preto je vhodnejšie (a bežnejšie) využiť UV laser. Laserový zväzok je potom zaostrený na vzorku. Tu sa prejavuje nevýhoda UV laseru, keďže UV svetlo je bežným sklom odrážané. Je preto vyžadovaná špeciálna optika, ktorá samozrejme navyšuje cenu celého systému. Samotné usporiadanie systému je fakticky identické s usporiadaním pre Ramanovu spektroskopiu (časť 2.3), rovnako sú tiež využívané mikroskopy.

Okrem uvedeného mechanizmu fotoluminiscencie existuje aj ďalší - anti-Stokesova fotoluminiscencia. Stokesov zákon hovorí, že vlnová dĺžka vyžiareného svetla je vždy väčšia, alebo rovná vlnovej dĺžke svetla absorbovaného. Tento fakt je daný tým, že energia absorbovaného fotónu je vždy do istej miery premenená na vibračnú energiu molekúl. Avšak pri vysokej intenzite excitačného svetla, alebo dodaním tepelnej energie môže byť elektrón excitovaný aj kratšou vlnovou dĺžkou, než vlnová dĺžka emitovaného svetla. Takýto typ fotoluminiscencie sa nazýva anti-Stokesova fotoluminiscencia.



Obr. 2.3: Schematické znázornenie žiarivých prechodov v polovodičových materiáloch. Po excitácii elektrónu dôjde k jeho tepelnej relaxácii a následne k priamemu prechodu (A). B - žiarenie excitónu, C - prechod elektrónu na akceptorovú hladinu, D - prechod elektrónu z donorovej hladiny a prechod elektrónu medzi donorovou a akceptorovou hladinou (E).

Ak elektrón vo valenčnom páse pohltí fotón s energiou nižšou, než je šírka zakázaného pásu, nie je excitovaný do vodivostného pásu. Môže však interagovať s tepelným fonónom. Takýto fonón môže vzniknúť napríklad zahriatím kryštálu dopadajúcim laserovým zväzkom. Fonóny majú energie najviac niekoľko desiatok milielektrónvoltov, avšak to môže stačiť. V prípade CsPbBr_3 je elektrón schopný pohltiť energiu z viacerých fonónov ([15]). Tým sa dostáva do vodivostného pásu, odkiaľ sa môže vrátiť späť do valenčného, pričom vyžiari fotón s energiou zodpovedajúcou zakázanému pásu. Samozrejme, vzhľadom na malú energiu fonónov, musí mať excitačný laser vlnovú dĺžku blízku zakázanému pásu materiálu. Anti-Stokesova fotoluminiscencia CsPbBr_3 bola zameraná v tejto práci (časť 4.3).

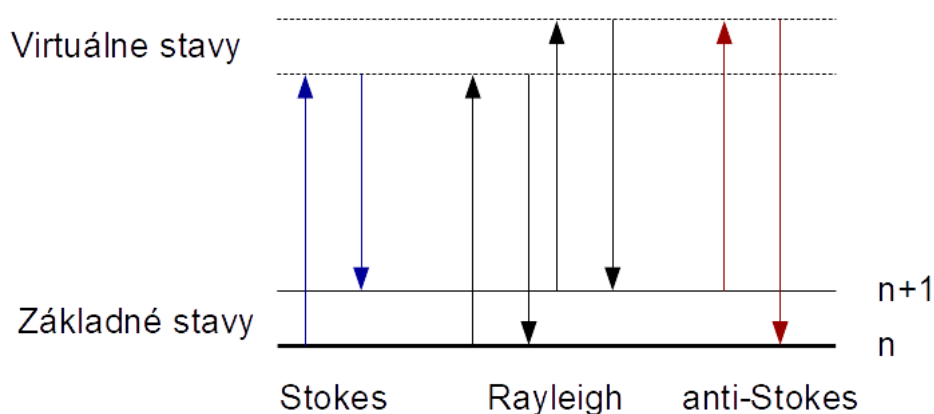
2.3. Ramanovská spektroskopia

Ramanovská spektroskopia je spektroskopická metóda využívaná na pozorovanie vibračných, rotačných a ďalších nízko-frekvenčných stavov systému. Využíva neelastický rozptyl monochromatického svetla na vibračných stavoch molekúl, fonónoch a ďalších excitačných stavoch. Možnosť neelastického rozptylu svetla bola prvýkrát formulovaná v roku 1923 ([16]). O niekoľko rokov neskôr, v roku 1928, bol neelastický rozptyl pozorovaný experimentálne Ramanom a Krishnanom ([17]). Raman vo svojom experimente využil ako zdroj svetla ortuťovú výbojku a spektrum zaznamenal na fotografickú dosku. Je vhodné poznamenať, že tento jav v tom istom čase pozorovali aj ruskí vedci Landsberg a Mandelstam ([18]). V súčasnosti moderná ramanovská spektroskopia využíva ako zdroje svetla lasery a senzory sú typicky CCD detektory (angl. Charge Coupled Device).

Dopadajúce monochromatické svetlo lasera polarizuje molekuly, čím vznikajú tzv. virtuálne stavy (viď obr. 2.4) ([19]). Ako napovedá ich názov, tieto stavy nie sú reálnymi stavmi molekuly a rýchlo znovu zanikajú. Ich energia je daná frekvenciou zdroja svetla. Ak je dopadajúce svetlo rozptýlené len na elektrónoch, fotóny sa rozptyľujú bez zmeny

2.3. RAMANOVSKÁ SPEKTROSKOPIA

energie, pretože elektróny sú veľmi ľahké. Tento proces sa nazýva elastický, alebo aj Rayleighov rozptyl a jedná sa o dominantný proces. Pri rozptyle však môže dôjsť aj k pohybu jadier. V takom prípade môže dopadajúci fotón odovzdať časť svojej energie molekule, alebo naopak, môže prijať energiu od molekuly. Takýto proces sa nazýva Ramanov rozptyl. Jedná sa o neelastický proces, pri ktorom má rozptýlený fotón energiu odlišnú od dopadajúceho fotónu. Tento energetický rozdiel zodpovedá niektorému z vibračných stavov molekuly. Ramanov rozptyl je veľmi slabý proces, len jeden z milióna dopadajúcich fotónov je rozptýlený ramanovsky. Na obrázku 2.4 sú znázornené Ramanov aj Rayleighov rozptyl. Rayleighov rozptyl je najintenzívnejší a nedochádza pri ňom k žiadnej zmene energie a molekula sa vracia do pôvodného stavu. Na druhej strane pri Ramanovom rozptyle molekula v základnom stave n prijme časť energie a je excitovaná do stavu $n + 1$. Tento proces sa nazýva Stokesov rozptyl. K rozptylovým procesom môže prispieť aj tepelná energia. Tá zapríčini, že niektoré molekuly už môžu byť v excitovanom stave $n + 1$. Ak dôjde k rozptylu na týchto stavoch, tak rozptýlený fotón prijme časť energie a molekula sa vráti do základného stavu n . Tento mechanizmus sa nazýva anti-Stokesov rozptyl.



Obr. 2.4: Ramanov a Rayleighov rozptylový proces. Základný vibračný stav n je v spodnej časti obrázka, nad ním sú vyššie vibračné stavy $n + 1$. Smer šípky hore predstavuje absorpciu energie molekulou, smer šípky dole naopak rozptýlenú energiu. Ako je naznačené na obrázku, absorbovaná aj rozptýlená energia sú vyššie než energia potrebná na excitáciu molekuly zo základného stavu n do vyšších vibračných stavov $n + 1$.

Pomery intenzít týchto dvoch procesov závisia na populáciách rôznych stavov molekuly. Tieto populácie je možné vypočítať z Boltzmannovho rozdelenia, no pri izbovej teplote budú populácie vyšších stavov výrazne nižšie než pre základný stav. Anti-Stokesov rozptyl preto bude slabší než Stokesov rozptyl a jeho intenzita bude klesať so zvyšujúcimi sa vibračnými frekvenciami, pretože vyššie stavy majú nižšie populácie. Na druhej strane s rastúcou teplotou sa bude anti-Stokesov rozptyl stávať dominantnejším.

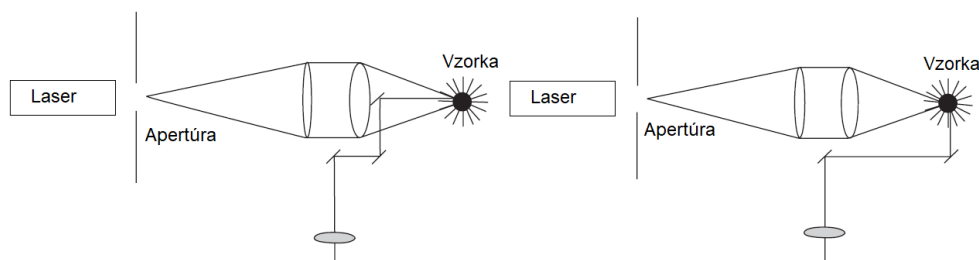
Ramanovská spektroskopia zvyčajne využíva Stokesov rozptyl, no občas je výhodnejšie využiť anti-Stokesov rozptyl, napríklad ak dochádza k interferencii s fluorescenciou. Tá totiž prebieha na nižšej energii než zodpovedá excitačnej frekvencii a preto je možné tento problém obísť využitím anti-Stokesovho rozptylu. Rozdiel v intenzitách Stokesovho a anti-Stokesovho rozptylu je tiež možné využiť na meranie teploty.

2. PRÍPRAVA A CHARAKTERISTIKA NANOŠTRUKTÚR

Typické Ramanove spektrum udáva energetický posun rozptýleného svetla voči excitačnému žiareniu. Tento posun je vyjadrovaný pomocou vlnového čísla k , jednotkou je teda prevrátená dĺžka, obvykle cm^{-1} .

Ramanovská spektroskopia najčastejšie využíva ako excitačné žiarenie viditeľné svetlo. Pretože píky spôsobené Ramanovým rozptylom sú značne úzke a sú merané ako posun voči energii excitačného zdroja, je potrebné, aby žiarenie zdroja bolo monochromatické. Najvhodnejším zdrojom takéhoto žiarenia je laser. Aby boli dosiahnuté dáta kvalitné a jednoznačné, musí byť laser vysokej kvality. Avšak slabé, široké, no rozpoznateľné spektrá je možné dosiahnuť aj využitím moderného ramanovského mikroskopu a laserového ukazovátka ([20]).

Existujú dve základné usporiadania pre záznam ramanovského signálu: 90° rozptyl a 180° rozptyl. Schematicky sú tieto usporiadania znázornené na obrázku 2.5. Pri 90° rozptyle laserový lúč prechádza vzorkou a rozptýlené svetlo je zaznamenané pod uhlom 90° pomocou vhodne umiestnenej šošovky. Toto svetlo je následne zobrazené na vstupnú mriežku spektrometra. Pre 180° rozptyl je rozptýlené svetlo zaznamenané tou istou šošovkou, ktorou je na vzorku zaostrý laser. Aby bolo možné rozptýlené svetlo ďalej spracovávať spektrometrom, je pred šošovku umiestnené malé zrkadlo (viď obr. 2.5). Efektívne spracovanie ramanovsky rozptýleného svetla vyžaduje odstránenie signálu pochádzajúceho z Rayleighovho rozptylu, ktorý je oveľa silnejší a zahltí by detektor. Na odstránenie tohto svetla sa používajú filtre a monochromátory, ktoré absorbujú žiarenie s frekvenciou lasera.



Obr. 2.5: Základné usporiadania pre záznam Ramanovho rozptylu. Vľavo je usporiadanie pre 180° rozptyl, vpravo pre 90° rozptyl. Prevzaté a upravené z [19].

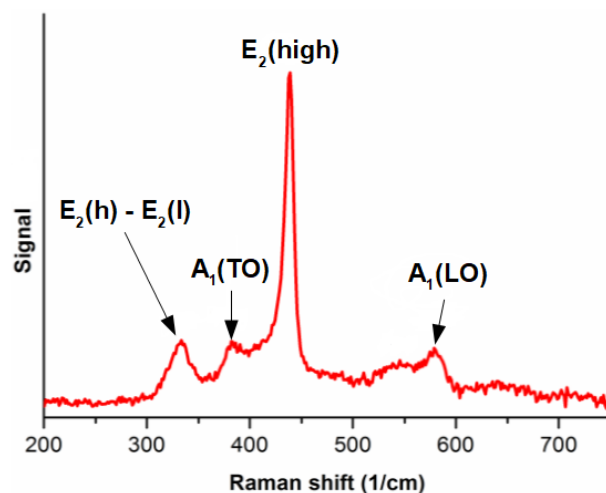
Ramanovské spektrometre sú veľmi často spojené s mikroskopom. Vďaka využitiu viditeľného svetla je spojenie mikroskopu so spektrometrom jednoduché. Optika mikroskopu je preto použitá na zaostrenie excitačného laserového zväzku a tiež aj na zber rozptýleného svetla. Mikroskop tiež prináša veľkú výhodu v tom, že ramanovské spektrum je možné získať z každého bodu vzorky, do ktorého je možné zaostriť mikroskop. V závislosti od použitého mikroskopu a vlnovej dĺžky lasera je možné dosiahnuť rozlíšenie okolo $1\ \mu\text{m}$. Ďalšou výhodou použitia mikroskopu je možnosť zaostriť laserový lúč do veľmi malého bodu, čo umožňuje použiť laser s nižším výkonom.

Ramanovská spektroskopia ZnO:

K Ramanovmu rozptylu fotónu môže dochádzať aj na optických fonónoch. Oxid zinočnatý má typicky hexagonálnu wurtzitovú štruktúru, ktorá má štyri atómy (2 atómy Zn, 2 atómy O) v primitívnej bunke. Tomu zodpovedá $3N = 12$ fonónov, z toho tri akustické fonóny a deväť optických fonónov. Osem z týchto optických fonónov leží v strede 1. Brillouinovej zóny a teda môžu byť teoreticky ramanovsky aktívne ([21]). Z nich je ra-

2.3. RAMANOVSKÁ SPEKTROSKOPIA

manovsky aktívnych šesť - $E_1(\text{LO})$, $E_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $A_1(\text{TO})$, $E_2(\text{high})$ a $E_2(\text{low})$ ([22]). LO a TO značia longitudinálny optický mód, resp. transversálny optický mód. Obrázok 2.6 ukazuje typické ramanovské spektrum nanoštruktúr oxidu zinočnatého. Vidieť píky $E_2(\text{high})$ - $E_2(\text{low})$ ([22]), $A_1(\text{TO})$, $E_2(\text{high})$ a $A_1(\text{LO})$. Píky $E_2(\text{high})$ a $A_1(\text{LO})$ súvisia s poruchami kryštálovej mriežky ([23]) - vyššia intenzita píku $E_2(\text{high})$ znamená menej defektov a lepšie definovanú kryštálovú mriežku, zatiaľ čo pík $A_1(\text{LO})$ značí prítomnosť kyslíkových vakancií.



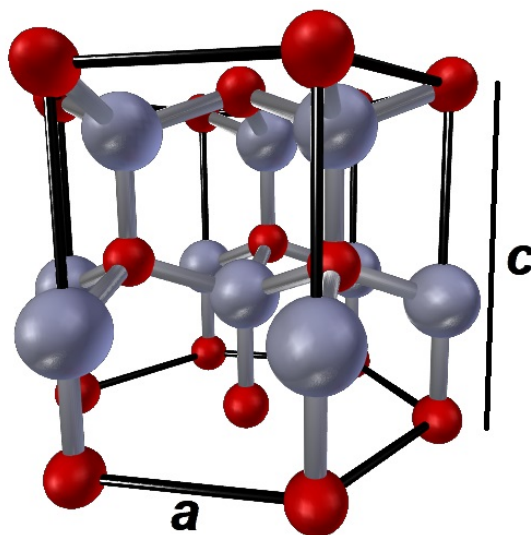
Obr. 2.6: Typické ramanovské spektrum nanoštruktúr oxidu zinočnatého. Prevzaté a upravené z [24].

3. Oxid zinočnatý

Táto kapitola sa zaoberá predovšetkým charakteristikou už pripravených nanodráťov oxidu zinočnatého (pripravila ich dr. Stella Vallejos, Barcelona Microelectronics Institute) a tiež prípravou nanodráťov ZnO. Rozobraná je aj problematika dopovania nanodráťov a charakteristika nanodráťov ZnO dopovaných hliníkom.

3.1. Oxid zinočnatý - vlastnosti

Oxid zinočnatý (ZnO) je anorganická zlúčenina, polovodič zo skupiny II-VI. Táto skupina je tvorená zlúčeninami prvkov z dvanástej skupiny periodickej tabuľky prvkov (zinok, kadmium, ortuť a kopernícium) a prvkov zo šestnástej skupiny, tzv. chalkogény (kyslík, síra, selén, telúr a polónium). Je to polovodič (obvykle typu N) čo je dané kyslíkovými vakanciami a zinkovými intersticiálmi ([25]). Molekula ZnO v kryštálovej mriežke vytvára hybridizáciu sp^3 ([26]), ktorá vedie k vzniku štyroch ekvivalentných orbitalov, usporiadaných v geometrii štvorstenu. Tieto orbitály sa prekrývajú a vznikajú väzobné, alebo antiväzobné molekulárne orbitály. Väzobné orbitály sa v kryštále prekrývajú a vytvárajú valenčný pás. Podobne sa prekrývajú antiväzobné stavy, čím vzniká vodivostný pás ([27]). Vzniknutý zakázaný pás je priamy, so šírkou 3,37 eV pri izbovej teplote. Táto hybridizácia potom určuje kryštalickú štruktúru ZnO. Každý zinkový atóm má k sebe naviazané štyri atómy kyslíka, ležiace vo vrcholoch štvorstenu. V kryštále sú tieto štvorsteny usporiadané tak, že tvoria dvojvrstvy, tvorené vrstvou zinkových atómov a vrstvou kyslíkových atómov. Takéto usporiadanie môže viesť ku dvom mriežkam - kubickej, typu zinc-blende, alebo hexagonálnej, tzv. wurtzitovej. ZnO prirodzene kryštalizuje vo wurtzitovej kryštalickej štruktúre (viď obr. 3.1). Mriežkové konštanty (znázornené na obrázku 3.1) sú $a = 3,25 \text{ \AA}$ a $c = 5,2 \text{ \AA}$ ([28]).



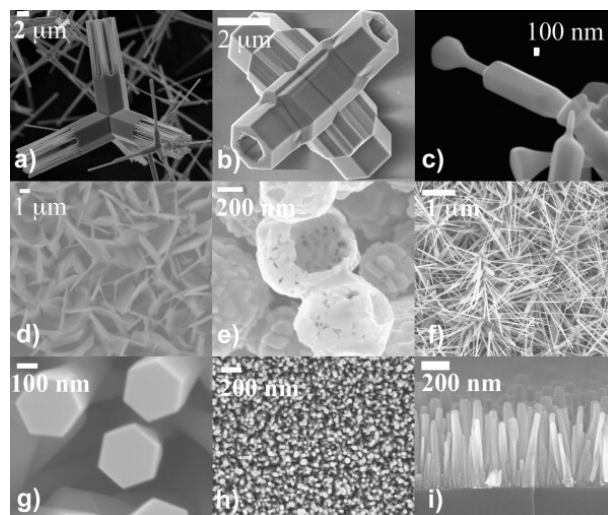
Obr. 3.1: Wurtzitová štruktúra ZnO. Červené atómy predstavujú kyslík, modrosivé predstavujú zinok. Naznačené sú základné mriežkové konštanty a a c .

Kryštalizáciu v mriežke zinc-blende je možné dosiahnuť použitím vhodného substrátu ([29]). Wurtzitová štruktúra je preferovaná kvôli vysokej polarite väzby Zn-O. Tá je spô-

3.1. OXID ZINOČNATÝ - VLASTNOSTI

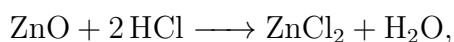
sobená vysokou elektronegativitou kyslíka (3,5 na Paulingovej stupnici) a pomerne nízkou elektronegativitou zinku (0,91). Polarita väzby Zn-O sa prejavuje predovšetkým v smere osi c (0001). Zodpovedajúce pôsobiace elektrostatické sily mierne deformujú mriežku v porovnaní s ideálnou wurtzitovou mriežkou. Táto deformácia, spolu s nesymetrickosťou wurtzitovej mriežky, vedie k silnej piezoelectricite oxidu zinočnatého. Okrem toho je o oxid zinočnatý záujem aj kvôli jeho potenciálnemu využitiu v optoelektronike. Je to dané najmä už spomínaným širokým zakázaným pásom, ktorý zodpovedá blízkej UV oblasti (a navyše je priamy) a tiež aj veľkou väzobnou energiou excitónu, 60 meV.

Oxid zinočnatý vytvára veľké množstvo morfológicky odlišných nanoštruktúr, od tetrapodických útvarov až po usporiadané nanodráty (viď obr. 3.2). Tvar nanoštruktúr závisí predovšetkým na mechanizme rastu, množstve zinku a kyslíku a použitých prekurzoroch. Prekurzory sú využívané z praktických dôvodov, pretože oxid zinočnatý sa rozpadá na zinkovú paru a kyslík až pri teplote 1975 °C. Túto teplotu je možné znížiť na približne 950 °C zmiešaním ZnO s uhlíkom. Oxid zinočnatý potom reaguje s uhlíkom za vzniku zinkovej pary a oxidu uhľnatého.



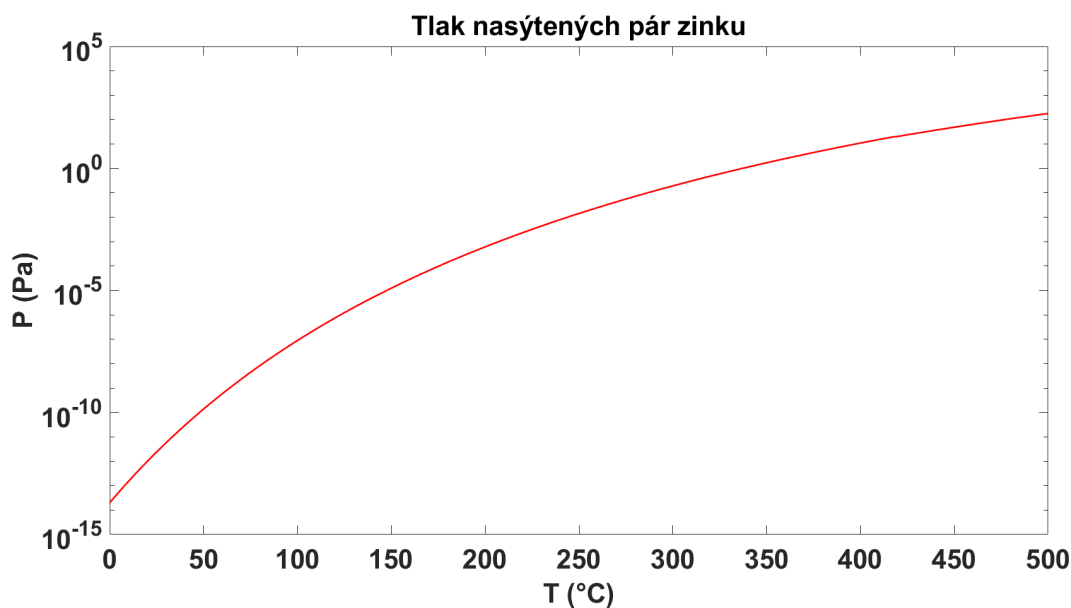
Obr. 3.2: Rozličné nanoštruktúry oxidu zinočnatého. Prevzaté z [30].

Zatiaľ čo oxid zinočnatý je len veľmi slabo rozpustný vo vode (vďaka polarite väzby Zn-O), je dobre rozpustný vo viacerých kyselinách a zásadách. Jednou z týchto kyselín je kyselina chlorovodíková (HCl). Reakcia oxidu zinočnatého s kyselinou chlorovodíkovou prebieha podľa rovnice:



kde ZnO sa rozpadá na chlorid zinočnatý (ZnCl_2) a vodu. Pri priebehu reakcie dochádza k preferenčnému leptaniu povrchu kryštálov ZnO, z čoho je možné určiť polaritu povrchu kryštálu (podrobne v časti 3.2.1).

Keďže cieľom tejto práce je rast nanodrátov ZnO pomocou techniky MBE, je potrebné poznať závislosť tlaku nasýtených pár zinku na teplote (obr. 3.3). Z grafu je vidieť, že zinok sa v UHV podmienkach silne odparuje už pri nízkych teplotách. Tento fakt je dôležitý pri manipulácii so zinkom v UHV komorách, pretože ich môže ľahko znečistiť.



Obr. 3.3: Závislosť tlaku nasýtených pár zinku na teplote. Dáta pochádzajú z [31].

3.2. Charakteristika nanodráťov ZnO

V tejto časti sú charakterizované už pripravené nanodráty ZnO. Určovaná je ich polarita, vplyv porúch mriežky a dopovanie.

3.2.1. Polarita povrchu ZnO

V časti 3.1 bola opísaná kryštalická štruktúra ZnO a polarita väzby Zn-O. Z polarity väzby je možné zinok a kyslík v mriežke uvažovať ako ióny Zn^{2+} a O^{2-} . Usporiadanie v striedajúcich sa vrstvách zinku a kyslíka potom vedie k tomu, že kryštál ZnO je v rovine kolmej ku smeru c ukončený buď záporným iónom kyslíka (rovina $(000\bar{1})$), alebo kladným iónom zinku (rovina (0001)). Tým vznikajú dva typy polarity nanoštruktúr ZnO - polarita typu O (skr. O-polárny) pre povrch ukončený kyslíkovými iónmi a polarita typu Zn (skr. Zn-polárny) pre povrch ukončený zinkovými iónmi. Tieto rozdiely v polarite povrchu prirodzene vplyvajú na vlastnosti nanoštruktúr. Ovplyvnená je predovšetkým ich chemická reaktivita, vznikajú odlišné povrchové stavy, ktoré ovplyvňujú elektronické a optické vlastnosti nanoštruktúr a tiež je ovplyvnené začleňovanie nečistôt do materiálu pri dopovaní. Pre praktické využitie nanodráťov je preto potrebné poznať polaritu ich povrchu. Existuje pomerne veľké množstvo metód s rôznym stupňom náročnosti, ako polaritu určiť ([32]):

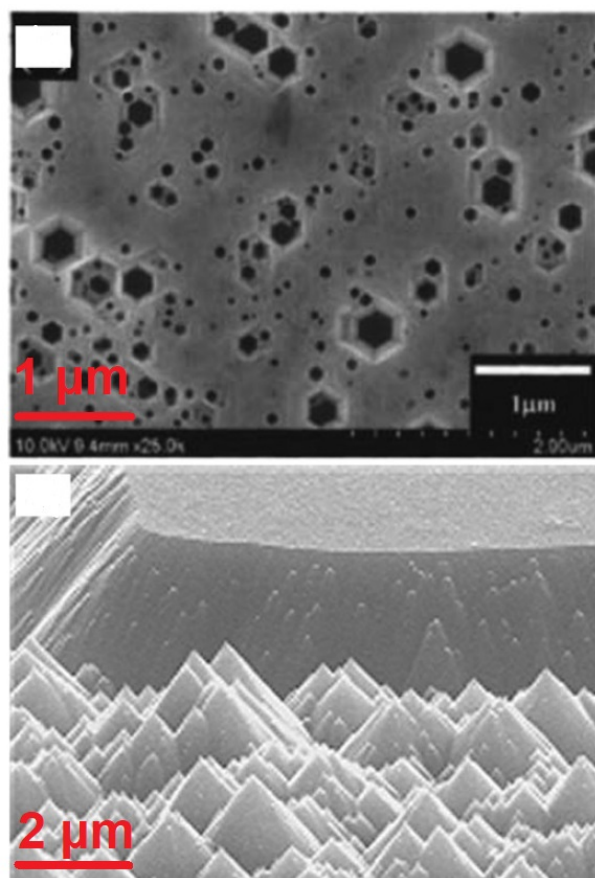
1. Metódy využívajúce difrakciu - založené sú na rozdieloch v intenzite a tvare difrakčných obrazcov pre O-polárny a Zn-polárny povrch. Sú to CBED (Convergent Beam Electron Diffraction) v transmisnom elektrónovom mikroskope, LEED (Low Energy Electron Diffraction), ARXPD (Angle-resolved X-ray Photoelectron Diffraction) či rezonančná XRD (X-ray Diffraction) v synchrotrone.
2. EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) - primárne doplnková metóda k CBED, odlišná polarita ovplyvní intenzitu spektra.
3. Priame zobrazovanie povrchu pomocou skenovacieho transmisného elektrónového mikroskopu (skr. STEM) - moderné STEM-y majú korigované vady zobrazenia a

3.2. CHARAKTERISTIKA NANODRÁTOV ZNO

dosahujú tak rozlíšenie menej než 1 Å, čo postačuje na zobrazenie atomárnych riadkov.

4. CAICISS (Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy) - porovnaním spektier získaných experimentálne s modelovými spektrami je možné určiť polaritu.
5. KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) - pretože polarita ovplyvňuje povrchové stavy, ovplyvňuje tak aj výstupnú prácu materiálu a tú je možné merať pomocou KPFM.

Avšak zďaleka najjednoduchšou metódou je využitie faktu, že rozličná polarita povrchu spôsobuje preferenčné leptanie. Na základe tvaru leptaného povrchu je možné jednoznačne určiť polaritu povrchu. Ako vidieť na obrázku 3.4, povrch ukončený kyslíkovými aniónmi pri leptaní vytvára pyramídovité útvary. Naopak, povrch ukončený kationmi zinku pri leptaní vytvára šesťuholníkové krátery ([32]).



Obr. 3.4: Vplyv polarity na leptanie povrchu ZnO. Vrchná časť ukazuje Zn-polárny povrch, spodná časť O-polárny povrch. Prevzaté z [32] a upravené.

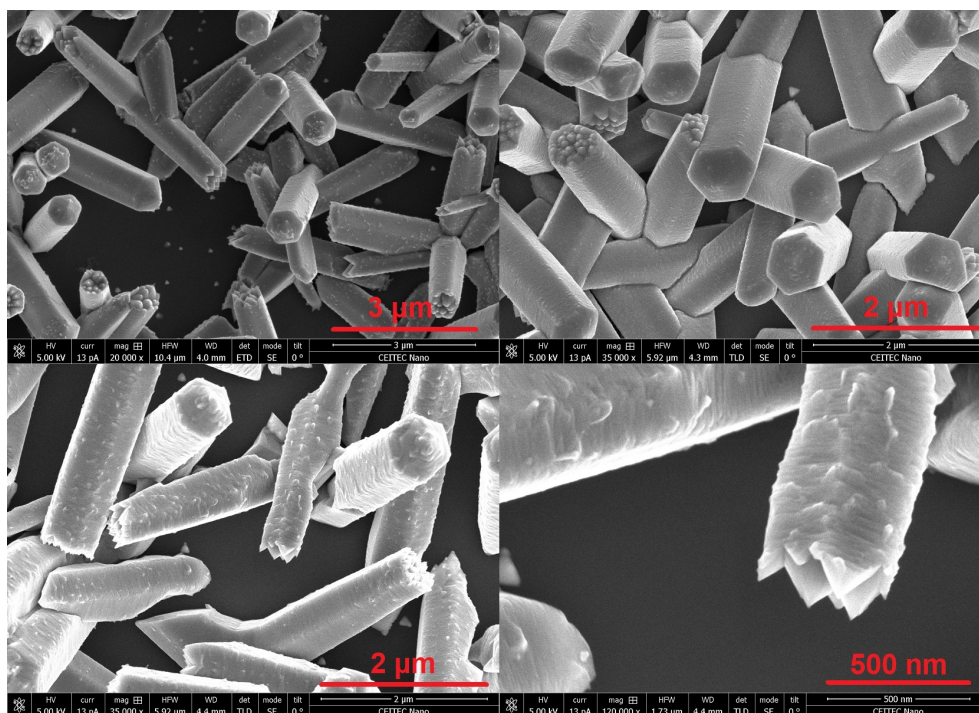
Nanodráty, ktorých polarita bola určovaná v tejto práci, boli pripravené dr. Stellou Vallejos (Barcelona Microelectronics Institute) a už boli využívané na rôzne experimenty. Na leptanie je možné využiť roztok kyseliny chlorovodíkovej (HCl) alebo roztok kyseliny siričitej (H₂SO₄) ([33]). Z dôvodov jednoduchšej a bezpečnejšej manipulácie bol zvolený 1% roztok HCl (v súlade ([33])). Pripravený bol zmiešaním 100 μl 5% roztoku kyseliny so 400 μl deionizovanej vody. Pretože v zdrojovom článku nebol jednoznačne uvedený čas,

ako dlho boli vzorky leptané, bol prvotný odhad leptania 1, 5 a 10 minút. Výsledok je na obrázku 3.5. Kyselina kompletne odleptala vrstvu ZnO nanodráťov a na vzorke zostal čistý kremíkový povrch (resp. SiO_2). Pre ďalší experiment bola leptacia doba skrátená na 20 sekúnd. Aj to sa však ukázalo prídlho.



Obr. 3.5: Zľava, vzorky leptané po dobu 1, 5 a 10 minút v 1% roztoku kyseliny chlorovodíkovej.

Z tohto dôvodu bola doba leptania skrátená na 1, 2 a 3 sekundy. To sa ukázalo ako dostatočne krátke, aby vrstva nanodráťov prežila. Leptané vzorky boli pozorované pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu FEI Verios 460L, ktorý je súčasťou vybavenia laboratórií Ceitec Nano. Snímky vyleptaných vzoriek sú na obrázku 3.6. U všetkých troch vzoriek došlo v smere osi c nanodráťov k tvorbe pyramíd. To je typické preferenčné leptanie pre O-polárny povrch. Poskytnuté nanodráty teda sú O-polárne.



Obr. 3.6: Vzorky leptané v 1% HCl. Vľavo hore po dobu 1 sekundy, vpravo hore po dobu 2 sekúnd a vľavo dole po dobu 3 sekúnd. Pravý dolný obrázok ukazuje detailný záber na nanodráť zo vzorky leptanej po dobu 3 sekúnd. Na všetkých vzorkách došlo k selektívnemu leptaniu typickému pre O-polárny povrch.

3.2.2. Poruchy kryštalickej mriežky ZnO

Reálne kryštály majú kryštalickú mriežku odlišnú od ideálnej. Tieto odlišnosti môžu byť spôsobené rôznymi mechanizmami, napríklad už spomínaným vplyvom polarizácie väzby. Asi najvýraznejšou príčinou týchto rozdielov sú však poruchy mriežky spôsobené tzv. kryštalografickými defektmi. Tie narúšajú pravidelné usporiadanie mriežky a majú dopad na mnohé vlastnosti kryštálu, napríklad jeho vodivosť, optické vlastnosti či fyzikálne vlastnosti ako hustota. Existuje veľké množstvo kryštalografických porúch, rozdelených na štyri základné skupiny - bodové poruchy, čiarové poruchy, plošné poruchy a objemové poruchy.

Bodové poruchy:

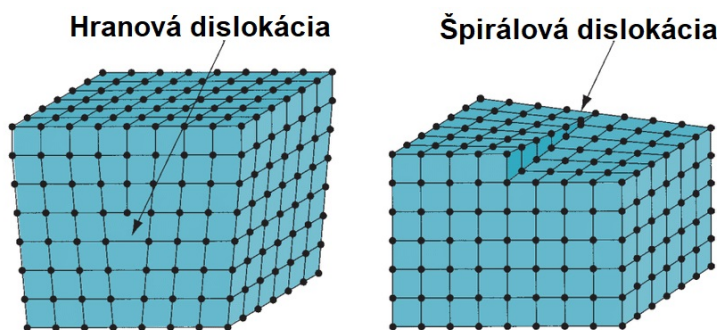
Ako ich názov napovedá, bodové poruchy sa týkajú len jediného bodu mriežky. Existuje viacero bodových porúch:

- Vakancie - sú poruchy mriežky, kedy v mieste, ktoré by v ideálnom kryštále bolo obsadené atómom, tento atóm chýba. Toto miesto môže byť zaplnené susedným atómom, čím vzniká vakancia v mieste susedného atómu. Vakancie takto môžu „cestovať“ v kryštáli. Vďaka stabilite okolitej kryštalovej štruktúry sa atómy susediace s vakanciou nezrúti. Naopak, v niektorých materiáloch sa môžu pohybovať smerom od vakancie, kvôli priťažlivým silám od okolitých atómov. Typickým príkladom vakančných porúch v ZnO sú atómy kyslíka.
- Intersticiálne atómy - sú atómy, ktoré sa nachádzajú v bode, v ktorom sa v ideálnej mriežke žiadny atóm nenachádza. V ZnO sa ako intersticiálny atóm zvyčajne správa zinok.
- Frenkelov defekt - vzniká zvyčajne v iónových kryštáloch, keď ión (typicky kation) opustí svoje miesto v mriežke, čím vzniká vakancia a presunie sa do intersticiálnej polohy. Najčastejšou príčinou vzniku Frenkelovho defektu je ožiarenie kryštálu vysokoenergetickými časticami.
- Substitučné atómy - spôsobené sú začlenením cudzieho atómu (nečistoty) do mriežky. Tento typ poruchy je úmyselne využívaný pri dopovaní polovodičov.
- Výmena polohy dvoch atómov - v usporiadaných zliatinách môže dôjsť k výmene polohy dvoch odlišných atómov. Ak napríklad v objemovo centrovanej kubической mriežke (bcc) atómy A obsadzujú vrcholy kocky a atóm B leží v strede kocky, môže dôjsť k výmene jedného z atómov A za atóm B.

Čiarové poruchy:

Nazývané aj dislokácie, sú primárne dvoch druhov a súvisia s celými atomárnymi rovinami.

- Hranové dislokácie - vznikajú ak jedna atomárna rovina náhle v kryštáli končí. Susedné vrstvy sú potom deformované okolo hrany ukončenej vrstvy.
- Špirálové dislokácie - je možné predstaviť si ich ako „nastrihnutie“ mriežky a posun jej dvoch častí voči sebe.



Obr. 3.7: Čiarové poruchy kryštalickej mriežky. Prevzaté z [34] a upravené.

Vizualizácia týchto dvoch porúch je na obrázku 3.7. V materiáloch často dochádza ku kombinácii hranových a špirálových defektov, čím vznikajú takzvané zmiešané defekty.

Plošné poruchy:

Vznikajú pri odlišnom usporiadaní atomárnych rovín.

- Hranice zŕn - susediace kryštalové zrná často majú odlišný kryštalografický smer. Dochádza k tomu najmä keď sa stretnú dva samostatne rastúce kryštály.
- Hranice medzi opačnými fázami - vyskytujú sa pri usporiadaných zliatinách, kedy sa stretne usporiadanie ABABAB (hcp mriežka) s usporiadaním BABABA.
- Vrstevné poruchy - dochádza k lokálnym zmenám v usporiadaní atomárnych vrstiev.
- Zrkadlenie - zmena usporiadania vrstiev je zrkadlovým obrazom. Príkladom môže byť zmena usporiadania ABCABC na CBACBA v hcp mriežke.
- Terasy - schody medzi atomárne rovnými terasami sú považované za plošné defekty.

Objemové poruchy:

Sú makroskopické, trojrozmerné poruchy kryštálov.

- Prázdne miesta - sú malé oblasti kryštálu, ktoré neobsahujú žiadne atómy. Je možné si ich predstaviť ako zhluk vakancií.
- Precipitáty - sú zhluky nečistôt v kryštáli.

Ďalším cieľom tejto práce bolo pozorovať vplyv porúch na optické vlastnosti nanodráťov oxidu zinočnatého. Použité nanodráty boli rovnakého pôvodu ako nanodráty skúmané v časti 3.2.1. Skúmané poruchy boli bodové, predovšetkým vakancie kyslíka a do istej miery aj intersticiálne atómy zinku. Množstvo kyslíkových vakancií je možné priamo a celkom jednoducho ovplyvniť. Stačí vzorku so ZnO nanodráťmi žihať vo vhodnom prostredí. Žihaním vo vákuu sa uvoľňujú atómy kyslíka a v mriežke tak vznikajú vakancie. Naopak žihaním v prostredí bohatom na kyslík (napríklad v peroxide vodíka), sa tieto vakancie zaplňajú. Celkovo boli žihané štyri vzorky, pre dve rôzne teploty, vždy vo vákuu a v peroxidovej atmosfére. Experimenty prebiehali v komore slúžiacej na depozície zinku (viac v časti 3.4.1). Vzorky boli žhavené pomocou ohrevového telieska vyrobeného z pBN (angl. pyrolytic Boron Nitride, viď 3.4.1). Podmienky experimentov sú v tabuľke 3.1.

3.2. CHARAKTERISTIKA NANODRÁTOV ZNO

Vzorky pochádzajú z tej istej série experimentov, okrem vzorky 3, ktorá bola urobená dodatočne, po tom, čo sa pôvodná vzorka 3 stratila. Tieto problémy zapríčinili, že na vzorke 3 nebolo z časových dôvodov zmerané XPS (fotoelektrónová spektroskopia). Okrem merania XPS bola meraná aj fotoluminiscencia a Ramanova spektroskopia.

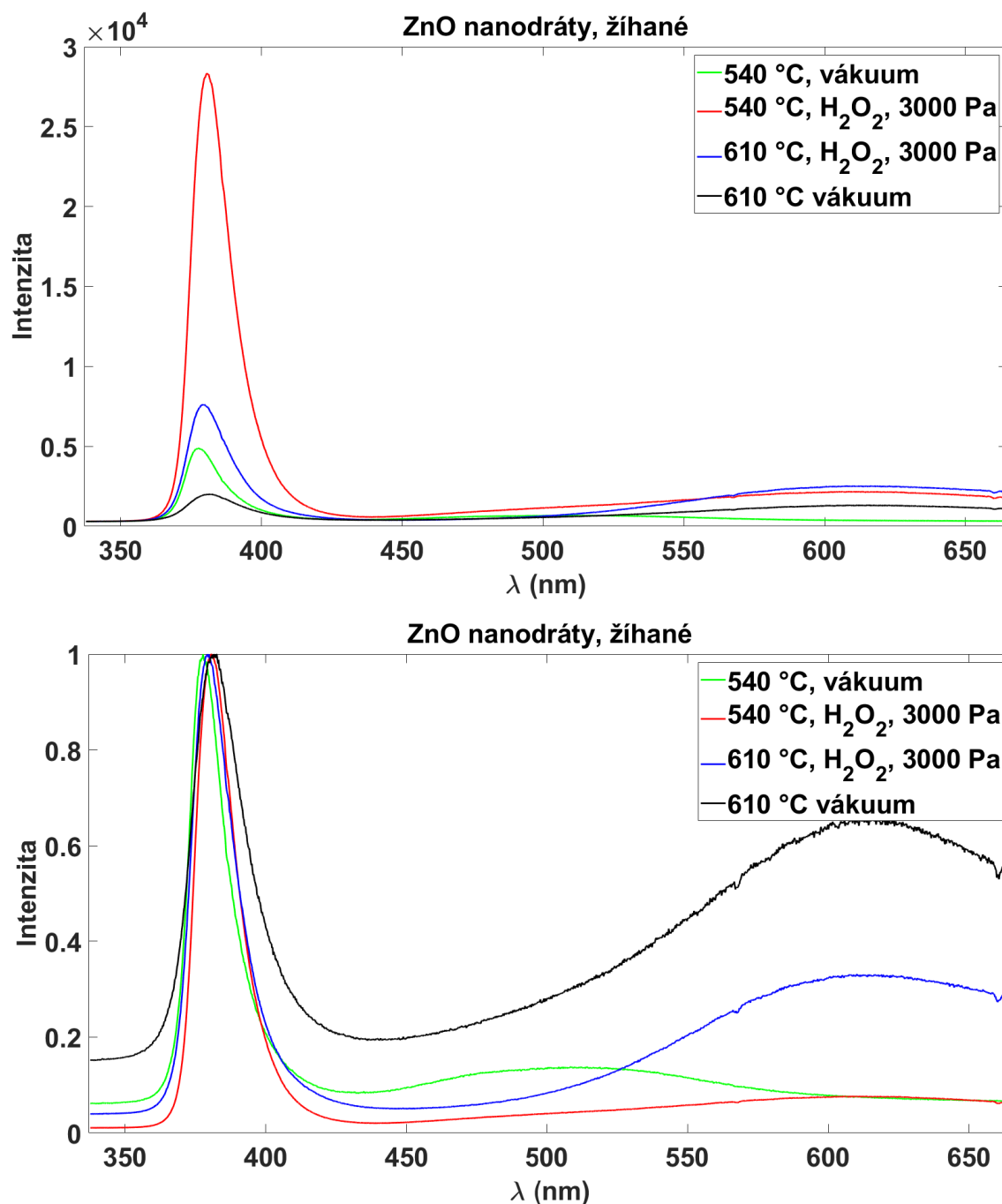
Tabuľka 3.1: Podmienky pri ktorých boli žihané jednotlivé vzorky. T_Z je teplota, na ktorú boli vzorky žhavené, P_k je tlak v komore počas žihania, t_z je doba, po ktorú boli vzorky žihané a políčko prostredie označuje, či bola vzorka žihaná vo vákuu alebo v peroxide.

vzorka	T_Z (°C)	P_k (Pa)	prostredie	t_z (min.)
1	540	$2 \cdot 10^{-4}$	vákuum	30
2	540	3000	peroxid	30
3	610	$1 \cdot 10^{-3}$	vákuum	30
4	610	3000	peroxid	30

Fotoluminiscencia:

Jedným z najlepších spôsobov, ako vyhodnotiť prítomnosť porúch mriežky oxidu zinočnatého, je pomocou fotoluminiscencie. Okrem hlavného píku zodpovedajúceho priamemu prechodu (časť 2.2) na približne 375 nm, má ZnO široký pík aj približne medzi 500 a 600 nm. Tento pík je spôsobený prítomnosťou defektov v mriežke. Tieto defekty vytvárajú akceptorové a donorové stavy v zakázanom páse. Kyslíkové vakancie a intersticiálne atómy zinku sa správajú ako donory, zatiaľ čo zinkové vakancie a intersticiálne atómy kyslíku sa správajú ako akceptory ([35]). Takto vzniknuté stavy potom umožňujú žiarivé prechody na vyšších vlnových dĺžkach (od približne 450 nm až do 700 nm). Avšak čo sa týka priradenia jednotlivých prechodov konkrétnym píkom, nepanuje v literatúre konsenzus. Zelená luminiscencia (520 nm) je zvyčajne pripisovaná kyslíkovým vakanciám ([36], [37]), ale aj zinkovým vakanciám ([38]). Podobne zhoda nepanuje ani v prípade žltej luminiscencie (580 nm), ktorá je tiež priradovaná buď zinkovým vakanciám ([39]), ale tiež aj kyslíkovým vakanciám ([38]). Pôvod oranžového píku (600 nm) už je menej jednoznačný, podľa experimentov súvisí s kyslíkovými atómami, kedy pri žíhaní v kyslíkovej atmosfére intenzita tohto píku rastie ([40]). Červený pík (670 nm) je pripisovaný kyslíkovým vakanciám ([41]).

Na obrázku 3.8 sú spektrá jednotlivých vzoriek po žíhaní. Vrchný graf je trochu skreslený a neprehľadný kvôli vysokej intenzite píku vzorky 2. Spodný graf zobrazuje normované spektrum, z ktorého je možné lepšie vyčítať vplyv žihania na luminiscenciu. Je vidieť, že pri žíhaní nanodrátov vo vákuu rastie defektný pík v pomere voči píku priameho prechodu. Z toho sa dá usudzovať, že žíhaním vo vákuu v nanodrátach vznikajú kyslíkové vakancie a naopak tieto vakancie zanikajú pri žíhaní v peroxide vodíka (ktorý slúži ako zdroj kyslíka). Toto správanie bolo očakávané a je v súlade s literatúrou.



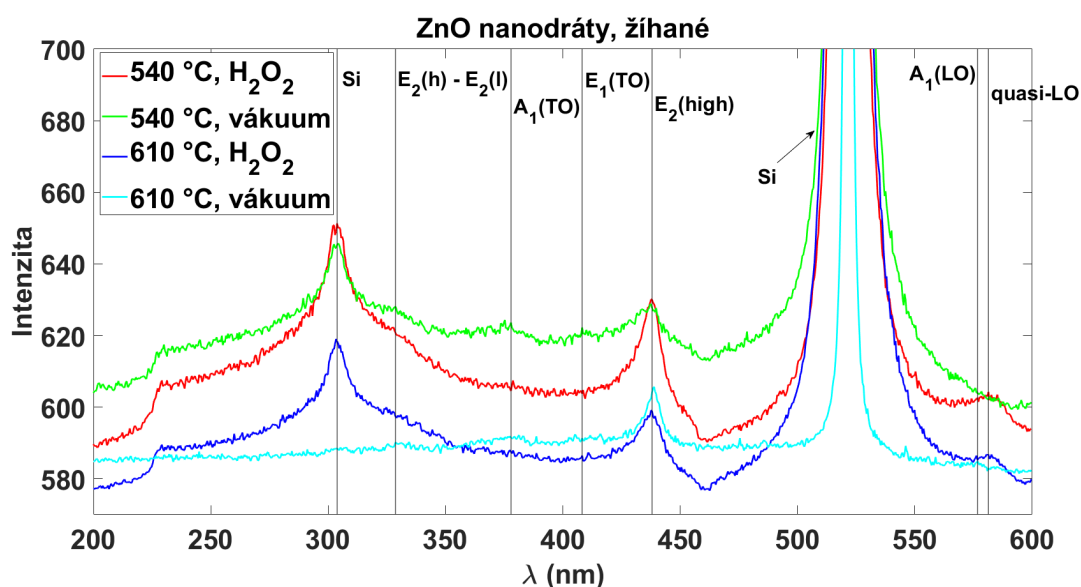
Obr. 3.8: Fotoluminiscenčné spektrum žíhaných nanodrátov. Spodný graf ukazuje normované spektrum, z ktorého je lepšie vidieť správanie defektového píku v závislosti na podmienkach, pri ktorých bola vzorka žíhaná.

Ramanovská spektroskopia:

Ako už bolo spomínané v časti 2.3, Ramanov rozptyl na fonónoch v kryštálovej mriežke ZnO môže byť využitý na posudzovaní prítomnosti defektov v mriežke. Predovšetkým sa jedná o píky $E_2(\text{high})$, ktorý je viazaný na kmity atómov kyslíka a pík $A_1(\text{LO})$. Vyššia intenzita píku $E_2(\text{high})$ by teda mala značiť menej kyslíkových vakancií a súčasne lepšie definovanú kryštalickú mriežku. Prítomnosť píku $A_1(\text{LO})$ by mala znamenať prítomnosť kyslíkových vakancií.

3.2. CHARAKTERISTIKA NANODRÁTOV ZNO

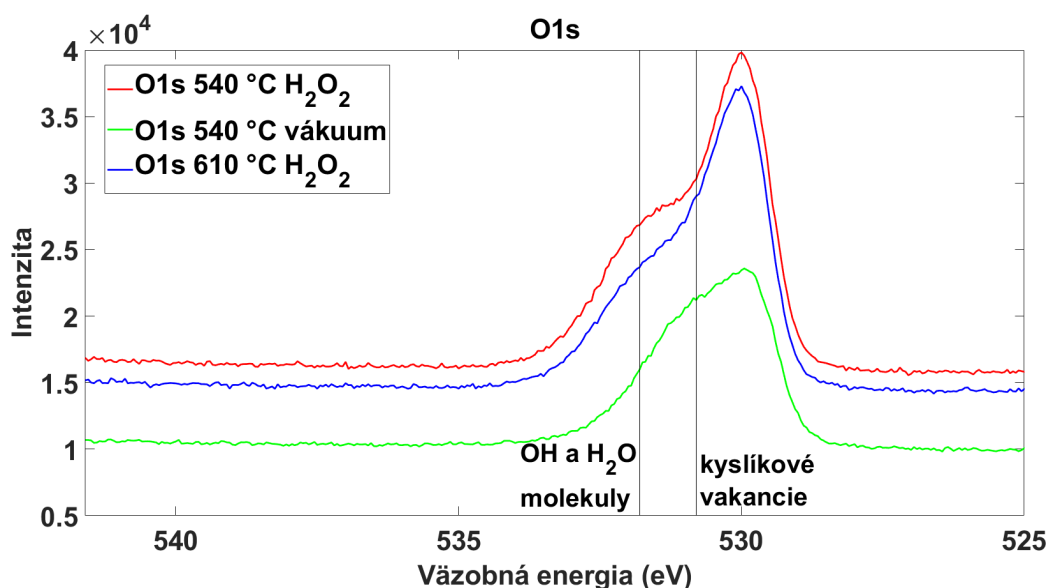
Namerané Ramanove spektrum štyroch žíhaných vzoriek je na obrázku 3.9. Použitý bol spektrometer Witec alpha300R (infraštruktúra Ceitec Nano) a zelený laser s vlnovou dĺžkou 532 nm. V spektre je okrem fonónových módox oxidu zinočnatého prítomný aj silný signál z kremíkového substrátu. Tento signál je výrazne slabší pre vzorku 3, ktorá, ako už bolo spomínané, pochádza z inej série experimentov. Z grafu vidieť, že pík $E_2(\text{high})$ sa správa podľa predpokladu a je vyšší pre vzorky žíhané v peroxide. Pík $A_1(\text{LO})$ je ne-jednoznačný, pretože jeho poloha je veľmi blízka píku tzv. quasi-LO módu ([22]), ktorý predstavuje zmiešaný mód fonónov $A_1(\text{LO})$ a $E_1(\text{LO})$ a prakticky sa jedná o fonóny šíriace sa medzi kryštálovými osami a a c . Nie je preto možné jednoznačne povedať, či je, alebo nie je prítomný a teda ani vyvodzovať z neho závery. Avšak jednoznačná zmena píku $E_2(\text{high})$ korešponduje s výsledkami fotoluminiscenčných meraní a ukazuje, že žíhanie vo vákuu zapríčiňuje nárast počtu kyslíkových vakancií a naopak, žíhanie v prostredí bohatom na kyslík ich počet znižuje.



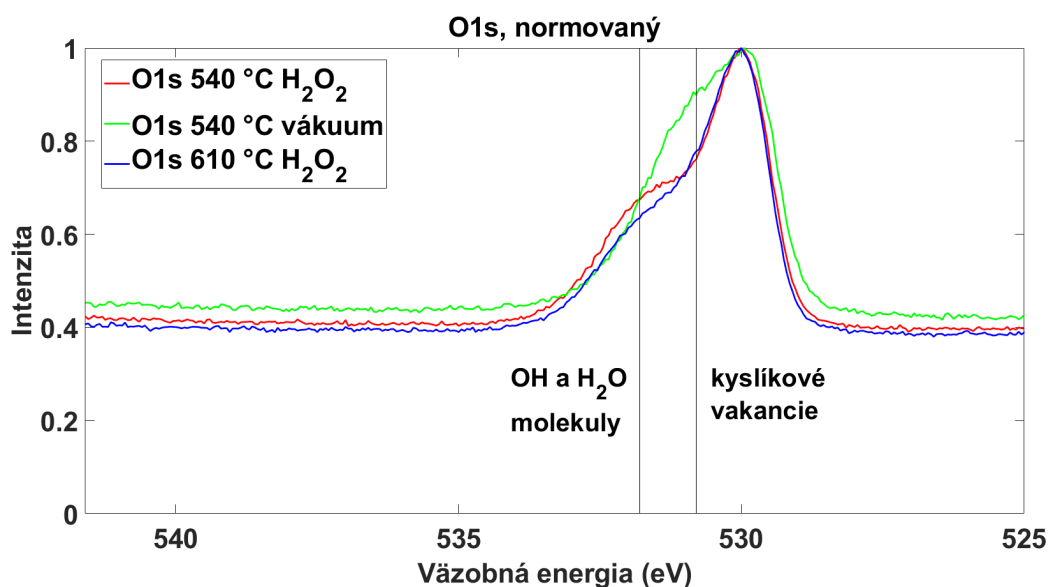
Obr. 3.9: Ramanove spektrum žíhaných nanodrátov. Vyznačené sú všetky fonónové píky ZnO, ktoré by v tejto oblasti mali byť prítomné. Vyznačené sú tiež dva píky kremíkového substrátu. Pík $E_2(\text{high})$ sa správa v závislosti na prostredí, v ktorom boli vzorky žíhané podľa predpokladu. Prítomnosť píku $A_1(\text{LO})$ je ne-jednoznačná, je možné že sa kryje s píkom quasi-LO.

Fotoelektrónová spektroskopia:

Poslednou možnosťou, ako vyhodnotiť poruchy mriežky vplyvom žíhania v rôznych prostrediach, je pomocou XPS. V prípade žíhania vo vákuu dochádza k uvoľňovaniu kyslíka z mriežky, čo sa v XPS spektre prejaví ako nová komponenta píku na vyššej väzobnej energii ([42]). Pri žíhaní v prostredí bohatom na kyslík sa kyslíkové vakancie zapĺňajú a intenzita tejto komponenty klesá. Zároveň však vzniká ďalšia komponenta, opäť na vyššej väzobnej energii, tentokrát spôsobená prítomnosťou OH a H_2O molekúl adsorbovaných na povrchu kryštálu ([43]). Z nameraných kyslíkových píkov O 1s (obrázky 3.10 a 3.11) je možné toto správanie potvrdiť.



Obr. 3.10: Kyslíkový pík O 1s troch žíhaných vzoriek. Vidieť, že pík vzorky žihanej vo vákuu má nižšiu intenzitu vzhľadom na pozadie.



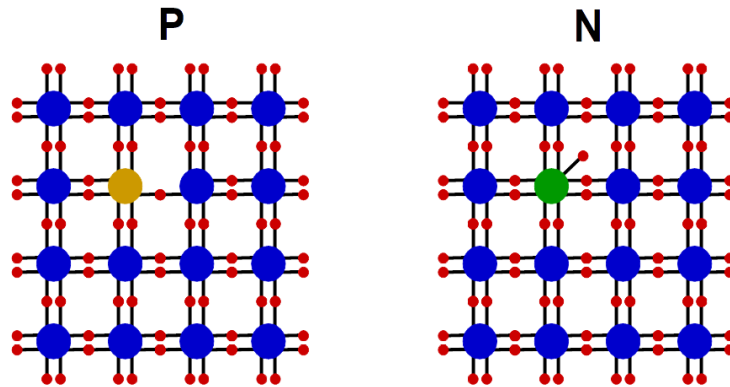
Obr. 3.11: Normovaný kyslíkový pík O 1s. Dobre na ňom vidieť prítomnosť komponent spôsobených žíhaním.

3.2.3. Dopovanie

Ako už bolo spomínané v predchádzajúcich častiach (3.2.2), prítomnosť cudzích atómov v mriežke polovodiča má veľký vplyv na jeho vlastnosti. Dopovanie je proces, pri ktorom sú tieto atómy pridávané úmyselne a kontrolovane. Pridané atómy môžu byť dvoch typov - akceptorové a donorové. Akceptorové atómy majú o jeden valenčný elektrón menej, než atómy polovodiča, do ktorého sú pridávané. V kryštálovej mriežke je k nim teda naviazaná diera. Majoritnými nosičmi náboja v takto dopovanom polovodiči sú diery, prevláda dierová vodivosť a polovodič sa nazýva typ P (z angl. positive). Naopak, donorové atómy majú o jeden valenčný elektrón viac. Majoritnými nosičmi náboja sa stávajú elektróny a

3.2. CHARAKTERISTIKA NANODRÁTOV ZNO

polovodič sa nazýva typ N (z angl. negative). Na obrázku 3.12 je znázornené začlenenie nečistôt do mriežky.



Obr. 3.12: Začlenenie dopantov do mriežky pre polovodič typu P a typu N.

Oxid zinočnatý má prirodzenú polovodivosť typu N. Z tohto dôvodu je možné ho ľahko dopovať donorovými atómami: hliníkom, gáliom ([44]), či fluórom ([45]). Avšak z toho istého dôvodu je ťažké ho dopovať akceptorovými atómami. Tie totiž viažu donorové elektróny z prirodzených donorových defektov v ZnO, čím účinne potláčajú akceptorový efekt. Napriek tomu sa dopovanie typu P do istej podarilo experimentálne realizovať ([46]). Nadalej však zostáva problematické ([47]).

Existujú dva hlavné spôsoby dopovania: pomocou tepelnej difúzie a iónová implantácia.

Tepelná difúzia:

Tento spôsob dopovania pozostáva z dvoch krokov: depozícia a difúzia. Depozícia prebieha jednoducho, dopantový materiál je odparený a privedený na substrát. Tento proces môže prebiehať buď v UHV komore, použitím efúznej cely na odparenie materiálu, alebo v CVD piecke za využitia nosného plynu, ktorý dopraví materiál na substrát (viac v časti 4.2).

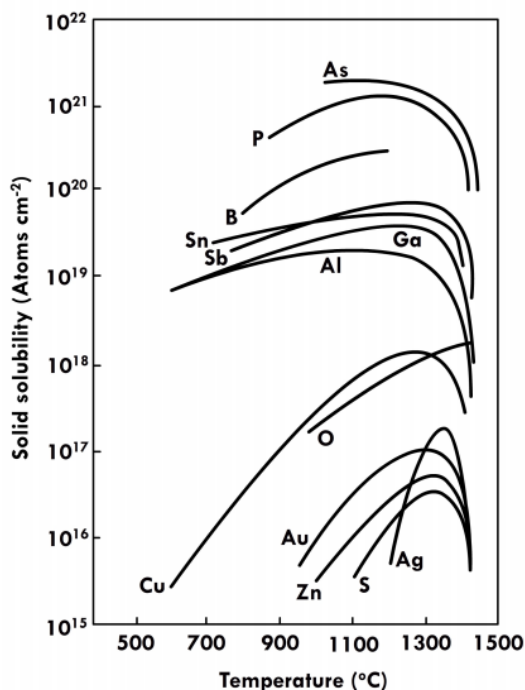
Tým sa dostávame k druhému kroku. Dochádza k difúzii atómov dopantu do substrátu. V závislosti na relatívnej veľkosti atómov dopantu prebiehajú dva procesy difúzie, defektová a nedefektová. V prípade, že atóm dopantu je menší než atóm substrátu, môže sa pohybovať medzi atómami substrátu z jednej intersticiálnej polohy do druhej. Tento proces sa nazýva intersticiálna difúzia. Ak má atóm dopantu podobnú veľkosť ako atómy substrátu, môže nahradiť atóm substrátu a pohybovať sa v mriežke tak, že nahrádza atómy substrátu.

Množstvo nečistôt, ktoré môžu byť do substrátu zakomponované, závisí na rozpustnosti ich pevnej fázy v materiáli substrátu. Táto rozpustnosť závisí okrem materiálov aj na teplote a zvykne mať maximum (obr. 3.13).

Koncentráciu nečistôt v závislosti na hĺbke (voči povrchu substrátu) je možné spočítať pomocou Fickovho prvého zákona difúzie:

$$J = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x}, \quad (3.1)$$

kde J je tok atómov nečistôt, c je koncentrácia v hĺbke x a čase t a D je difúzny koeficient a závisí exponenciálne na teplote.



Obr. 3.13: Rozpustnosť pevnej fázy rôznych dopantov pre kremík. Vidieť, že rozpustnosť má pri určitej teplote maximum. Prevzaté z ([48]).

Dopovanie nanodrátov ZnO pomocou difúzie atómami gália už bolo v rámci skupiny pod vedením M. Kolíbala skúšané a ukázalo sa ako neefektívne. Preto bolo ako súčasť tejto práce testované dopovanie pomocou iónovej implantácie.

Iónová implantácia:

Difúzne dopovanie má isté nevýhody. Predovšetkým fakt, že difúzia materiálu nie je príliš kontrolovateľná a nečistoty difundujú do všetkých smerov, čo môže predstavovať problém napríklad ak chceme dopovať len časť substrátu. Ďalšou nevýhodou je prítomnosť koncentračných gradientov, ktoré môžu zapríčiniť difúziu v preferenčných smeroch a ktoré sa menia s teplotou ([49]). Iónová implantácia umožňuje tieto problémy obísť. Jedná sa o fyzikálny proces, nie je teda založená na chemickej reakcii dopantu so substrátom. Jej ďalšou výhodou je to, že prebieha blízko izbovej teploty, čo znižuje difúziu do nechcených smerov a umožňuje kompatibilitu s konvenčnými litografickými procesmi.

Atómy dopantu sú väčšinou vo forme plynu (napr. AsH_3 , BF_3), no používané sú aj ultračisté zdroje prvkov v pevnej fáze. Tieto zdroje sú potom bombardované elektrónmi, čím vznikajú ióny. Tie sú oddelené hmotnostným analyzátorom, ktorý zahne dráhu iónov a ióny s inou hmotnosťou, než je požadovaná, dopadnú na steny analyzátora. Následne sú ióny urýchlené a dopadajú na substrát. Hĺbka ich prieniku do substrátu samozrejme závisí na ich energii. Z toho vyplýva, že najvyššia koncentrácia nečistôt bude v istej hĺbke materiálu. Táto hĺbka sa označuje dostrel (angl. range). To je rozdiel oproti difúznemu dopovaniu, kedy je koncentrácia najvyššia na povrchu a klesá s hĺbkou. Hĺbka prieniku pri implantácii je ovplyvnená okrem energie iónov aj substrátom, keďže výrazný podiel na zastavení iónov má rozptyl na jadrách a elektrónoch. Určité kryštalické orientácie majú vyššiu hustotu atómov a teda môžu brzdiť ióny výraznejšie.

3.2. CHARAKTERISTIKA NANODRÁTOV ZNO

Keďže urýchlené ióny majú vysokú energiu, môžu substrát poškodiť vyrazením atómov z mriežky. Toto obzvlášť platí pri nanoštruktúrach a nanodrátoch, ako sa potvrdilo aj v tejto práci. V prípade vrstiev je možné toto poškodenie opraviť žhavením vzorky po implantácii.

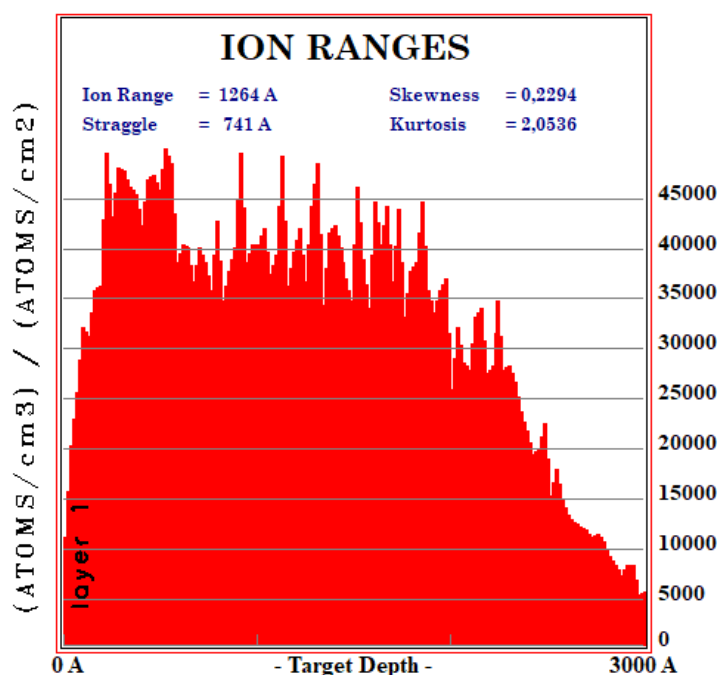
Napriek nevýhodám v podobe poškodenia polovodiča je implantácia veľmi nádejná metóda, najmä vďaka vysokej kontrole nad presnosťou a hĺbkou, do ktorej dopanty prenikajú.

Charakteristika dopovaných nanodrátoch:

Nanodráty ZnO boli dopované pomocou iónovej implantácie iónmi hliníka (Daniel Primetzhofer, Uppsala Universitet). Charakterizované boli pomocou Ramanovho rozptylu a skenovacieho elektrónového mikroskopu.

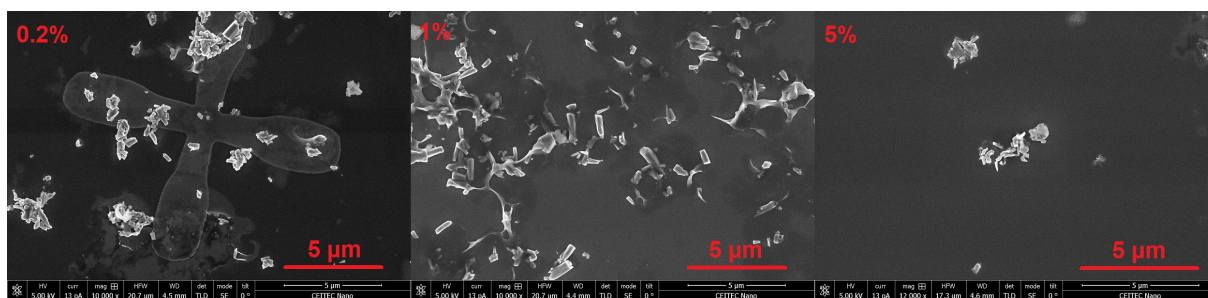
SEM:

Dopované nanodráty sú na obrázku 3.15. Pred dopovaním boli nanodráty oddelené a následne z roztoku nanosené na kremíkový substrát. Dopovacie dávky boli 0,2%, 1% a 5% (koncentrácia hliníku vo vzorke). Implantácia prebiehala tak, aby od povrchu do hĺbky približne 200 nm bola rovnaká koncentrácia hliníka (presnejšie informácie o koncentrácii Al vo vzorke sú na obr. 3.14). Nanodráty boli pri dopovaní úplne zničené a na vzorkách sa nachádzajú len hromádky tvorené zvyškami nanodrátoch.



Obr. 3.14: Koncentrácia atómov hliníka vo vzorke v závislosti na hĺbke, spočítaná v programe SRIM. Graf poskytol Daniel Primetzhofer z Uppsala Universitet.

Avšak cieľom tohto experimentu bolo najmä určiť, či je hliník implantovaný do ZnO. A hoci zničenie nanodrátoch predstavuje problém, stále je možné na takýchto drátoch merať Ramanov rozptyl.

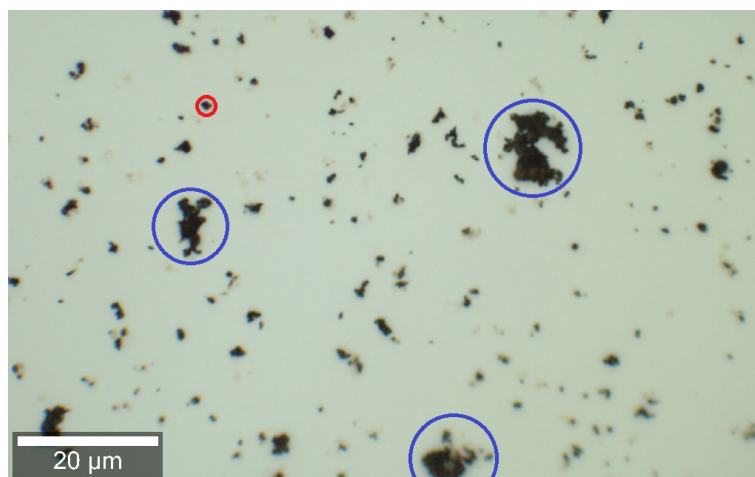


Obr. 3.15: Nanodráty dopované hliníkom. V priebehu iónovej implantácie boli úplne zničené. Na vzorke s dávkou 0.2% je vidieť značku na orientáciu na substráte.

Ramanov rozptyl:

Pretože poruchy kryštalickej mriežky majú vplyv na Ramanov rozptyl, je možné využiť ho na vyhodnotenie dopovania. V prípade ZnO dopovaného hliníkom by píky spôsobené hliníkom mali ležať na približne 138 cm^{-1} a 274 cm^{-1} ([50]). Taktiež pík $E_2(\text{high})$ by mal byť mierne posunutý k nižším polohám a výrazne by mala byť zmenšená jeho intenzita ([50]). Ďalší z píkovo ovplyvnený dopovaním je $A_1(\text{LO})$ na približne 578 cm^{-1} , ktorého intenzita by mala mierne narastať s množstvom hliníkových atómov ([51]).

Kedže vzorky boli tvorené malými a veľkými zhlukmi zvyškov nanodrátov na kremíkovom substráte, spektrá boli merané na príslušných miestach. Tieto miesta sú znázornené na obrázku 3.16. Jedná sa o snímku vzorky s dávkou 5%. Ostatné vzorky vyzerali identicky, len s väčším množstvom zhlukov. Na meranie bol využitý zelený laser s vlnovou dĺžkou 532 nm .

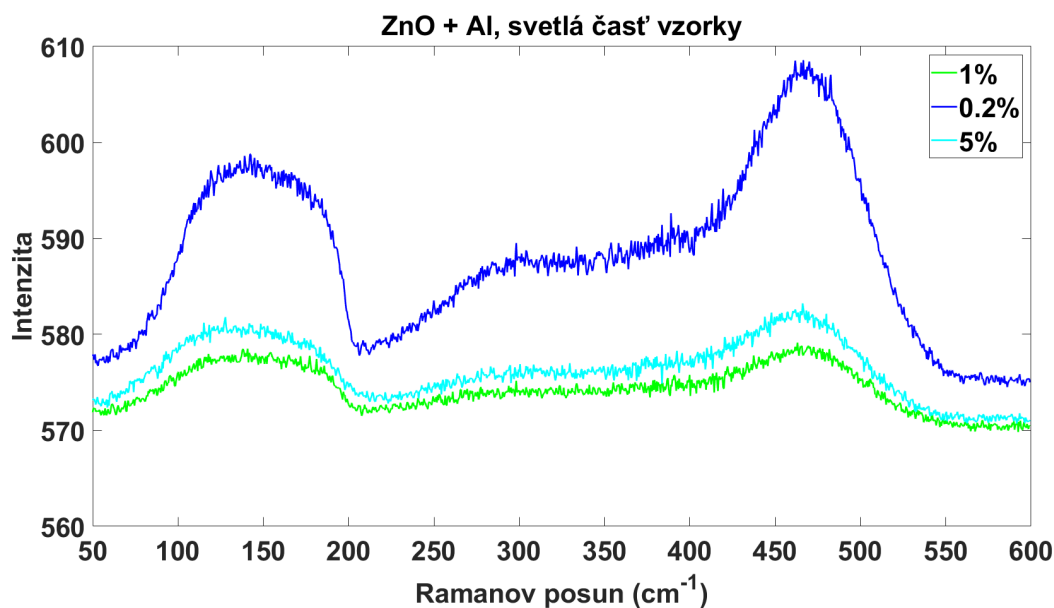


Obr. 3.16: Snímka vzorky s dávkou 5% z optického mikroskopu. Modrý krúžok označuje veľký zhluk nanodrátov, červený označuje malý zhluk.

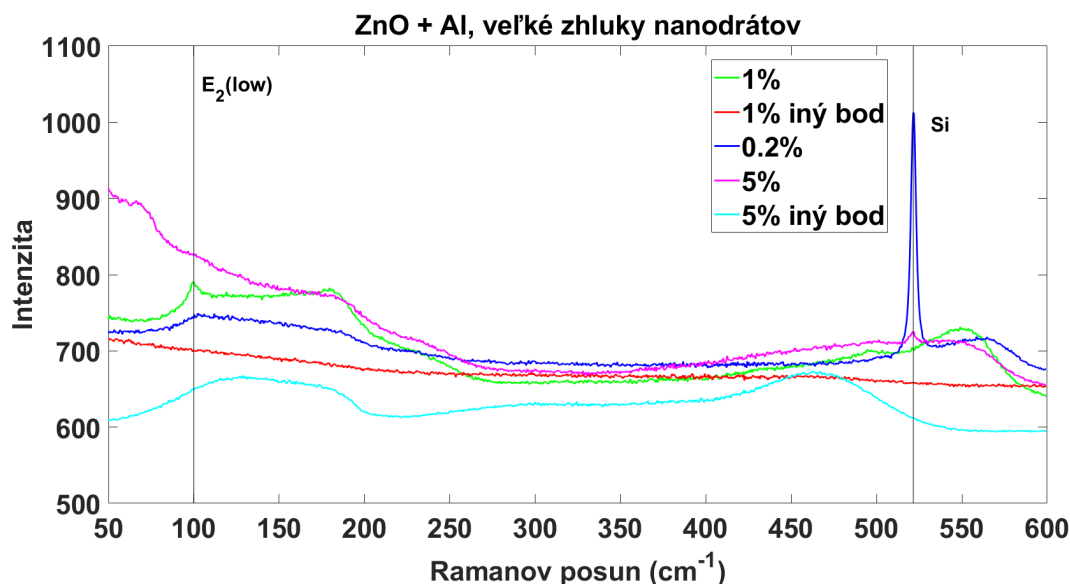
Na obrázku 3.17 sú spektrá pre vzorky s jednotlivými dávkami merané na svetlom pozadí vzorky. Malo by sa jednať o kremík, no namerané spektrum nezodpovedá kremíku v tejto oblasti. Vidieť veľmi široký pík od približne 100 cm^{-1} do približne 200 cm^{-1} a podobný široký pík so stredom približne na 467 cm^{-1} . Pôvod píkovo je nejasný.

Na obrázku 3.18 sú spektrá pre vzorky s jednotlivými dávkami merané na veľkých zhlukoch nanodrátov. V grafe sú naznačené píky, ktoré sa podarilo jednoznačne identifikovať. Jedná sa o kremíkový signál zo vzorky s dávkou 0,2% a pík $E_2(\text{low})$, ktorý zodpovedá kmitom zinkových atómov ([22]). Vidieť tiež široký pík medzi 100 cm^{-1} a 200 cm^{-1} a na jednom z bodov vzorky s dávkou 5% aj široký pík na 467 cm^{-1} .

3.2. CHARAKTERISTIKA NANODRÁTOV ZNO



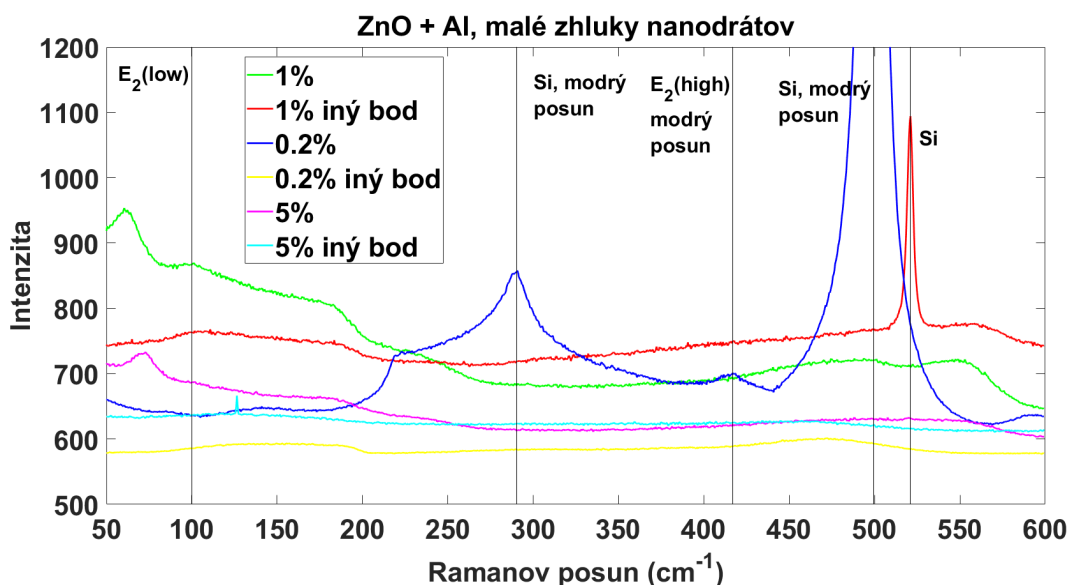
Obr. 3.17: Ramanove spektrum pre jednotlivé dávky merané na svetlom pozadí vzorky.



Obr. 3.18: Ramanove spektrum pre jednotlivé dávky implantovaných iónov Al^+ merané na veľkých zhlukoch ZnO nanodrátoch.

Na obrázku 3.19 sú spektrá pre vzorky s jednotlivými dávkami merané na malých zhlukoch nanodrátoch. V grafe sú naznačené píky, ktoré sa podarilo jednoznačne identifikovať. Jedná sa o kremíkový signál zo vzorky s dávkou 1% hoci len v jednom bode. Kremíkový signál je výrazný aj pre vzorku s dávkou 0,2%. Celý signál tejto vzorky je však posunutý smerom do modrej oblasti o 20 cm^{-1} . Príčina tohto posunu nie je jasná. Na vzorke s 2% je tiež viditeľný pík $E_2(\text{high})$, taktiež posunutý o 20 cm^{-1} . Slabo prítomný je aj pík $E_2(\text{low})$. V spektrách je možné vysledovať aj široký pík medzi 100 cm^{-1} a 200 cm^{-1} .

Namerané dáta sú značne nejasné. Väčšina píkov bola mierne posunutá do modrej oblasti, čo by podľa literatúry malo znamenať prítomnosť hliníku v nanodrátoch. Problémom je značne diskutabilná otázka prítomnosti či neprítomnosti význačných píkov. Získané píky sú tiež značne široké, čo naznačuje porušenie mriežky, kedy atómy kmitajú na



Obr. 3.19: Ramanove spektrum pre jednotlivé dávky implantovaných iónov Al^+ merané na malých zhlukoch ZnO nanodráťov.

viacerých frekvenciách. Z nameraných dát tak nie je s istotou možné potvrdiť úspešnosť dopovania nanodráťov.

3.3. Príprava nanodráťov ZnO

3.3.1. Depozičná aparátúra

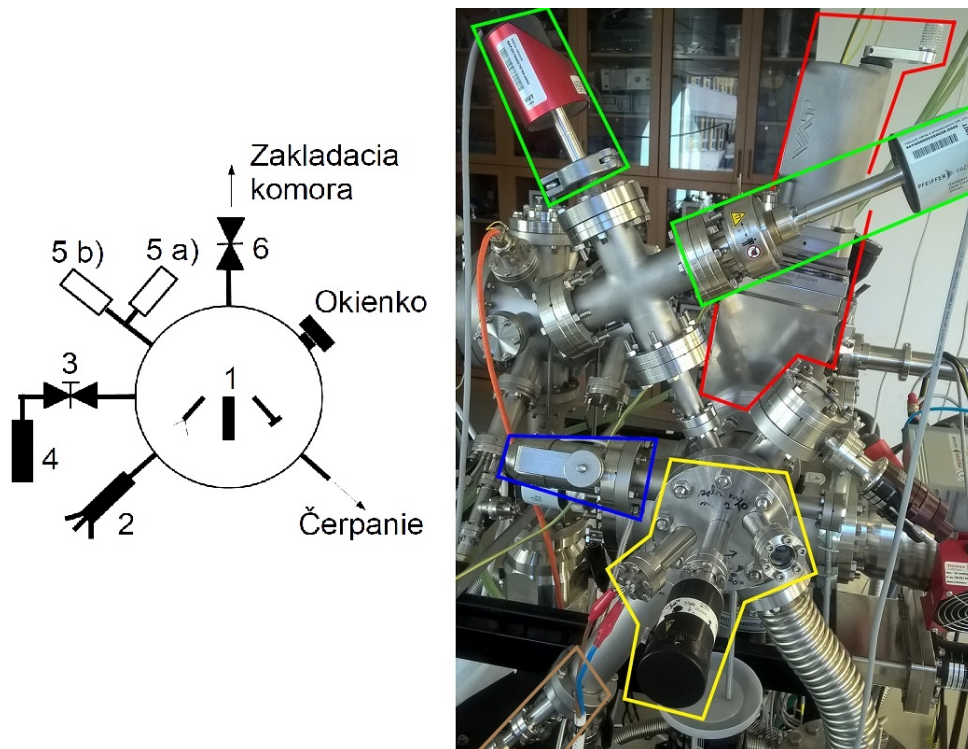
Použitá depozičná aparátúra je na obrázku 3.20. Táto UHV (angl. Ultra-high Vacuum) komora bola zostavená špecificky na depozície zinku s cieľom rastu nanodráťov oxidu zinočnatého ([5]) a neskôr upravená do súčasnej podoby ([6]). Pozostáva z viacerých komponent (obr. 3.20):

1. Manipulátor, do ktorého je založená paletka, na ktorej je pripevnená vzorka. Založenú vzorku je možné žhaviť pomocou ohrevového telieska z keramiky pBN. Výstup pre ohrevové vlákna, samotný manipulátor a tiež aj malé okienko sú ku komore pripevnené cez spoločnú prírubu CF63. Paletka so vzorkou je zakladaná pomocou magnetického manipulátora zo základacej komory.
2. Efúzna cela na naparovanie zinku. Detailnejšie je opísaná ďalej v texte.
3. Prepúšťací ventil slúžiaci na pripúšťanie oxidačného činidla do komory.
4. Nádoba na oxidačné činidlo. Jedná sa nádobu z nerezovej ocele s pripojením typu Swagelok. Je na nej tiež ihlový ventil, ktorý umožňuje výmenu nádoby bez zavdzušenia komory.
5. a) Ionizačný vákuomer so studenou katódou pre meranie tlaku menej než $1 \cdot 10^{-1}$ Pa
a b) vákuomer typu baratron pre meranie tlaku od 1 Pa do 100 kPa.

3.3. PRÍPRAVA NANODRÁTOV ZNO

6. Ventil oddelujúci komoru pre depozície zinku od ostatných komôr. Umožňuje nezávislé fungovanie komory a predovšetkým výrazne obmedzuje znečistenie ostatných komôr zinkom.
7. Uzatvárateľné okienko umožňujúce pohľad do komory pri zakladaní paletky so vzorkou.

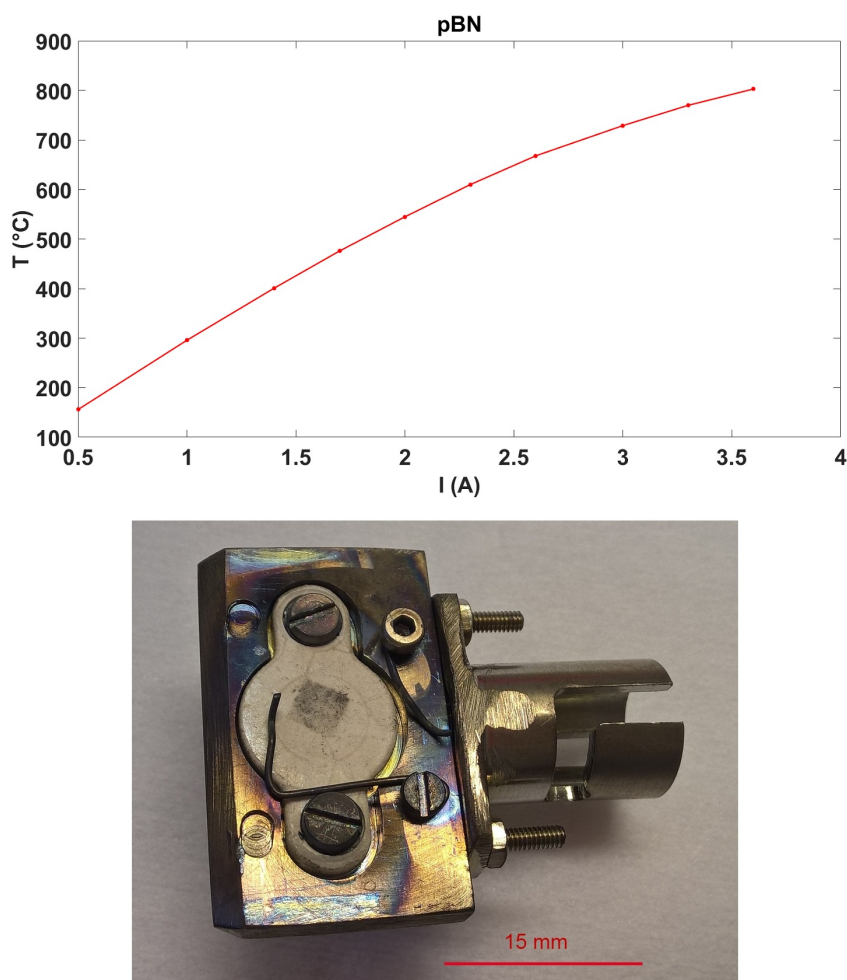
Čerpanie komory je zabezpečené rotačnou vývevou do tlaku rádovo 10^{-1} Pa a turbomolekulárnou vývevou do tlaku 10^{-6} Pa.



Obr. 3.20: UHV komora, v ktorej prebiehali depozície zinku. Vyznačené sú jednotlivé komponenty - hlavný ventil (červenou, resp. 6), oba vákuomery (zelenou, resp. 5 a) a b)), manipulátor (žltou, resp. 1), ihlový ventil na pripúšťanie oxidačného činidla (modrou, resp. 3) a nádoba na oxidačné činidlo (4), efúzna cela (hnedou, resp. 2).

Paletka:

Na obrázku 3.21 je zobrazená paletka použitá na uchytenie a ohrev vzorky v priebehu depozície a tiež teplotná kalibrácia ohrevového telieska pBN. Paletka je vyrobená z nerezovej ocele. Elektrický kontakt je mechanický, čo spôsobovalo problémy s ohrevom pri zakladaní paletky pomocou magnetického manipulátora.



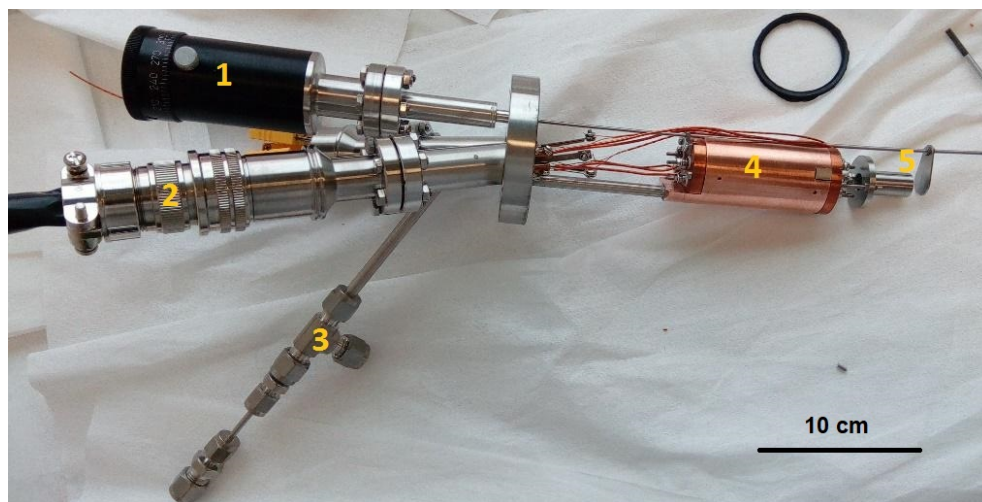
Obr. 3.21: Paletka na upevnenie a žhavenie vzorky a teplotná kalibrácia pBN ohrevového telieska.

Efúzna cela:

Pre naparovanie zinku bola použitá efúzna cela navrhnutá ako súčasť bakalárskej práce ([52]). Prvé experimenty s cieľom overiť jej funkčnosť ukázali zásadný konštrukčný nedostatok, ktorý znemožňoval jej správnu funkciu ([5]). Cela následne prešla niekoľkými úpravami a bola znovu použitá na depozície zinku ([6]). Táto séria experimentov ukázala, že úprava cely bola úspešná a cela je schopná naparovať zinok. Úprava spočívala v zmene spôsobu uchytenia kalíška na zinok tak, aby nedochádzalo k usádzaniu odpareného zinku na uzávere kalíška. Cela je na obrázku 3.22. Hlavnou časťou cely je medené telo, vnútri ktorého je keramický kalíšok na zinok a dve ohrevové telesá z karbidu kremíka SiC. Ďalej cela obsahuje kolimátor, ktorým sú usmerňované zinkové pary na vzorku a kryt, ktorým je regulovaný tok pár. Tento kryt je ovládaný manuálne, pomocou otočného manipulátora.

3.3. PRÍPRAVA NANODRÁTOV ZNO

Aby sa telo cely nezohrialo na príliš vysokú teplotu, je chladené vodou. Teplota kalíška je sledovaná v troch bodoch (v spodnej časti, v strede a pri uzávere) pomocou termočlánkov.



Obr. 3.22: Efúzna cela využívaná na naparovanie zinku. Vidieť medené telo cely (4), kolimátor s krytom (5), manipulátor na ovládanie krytu (1), výstup elektrických kontaktov pre ohrevové vlákna (2) a výstup a vstup pre vodné chladenie cely (3).

3.3.2. Experimentálne výsledky

Všetky vzorky prezentované v tejto časti boli pripravené naparovaním zinku v oxidačnej atmosfére. Ako substrát bol využitý c-zafír Al_2O_3 , ako zdroj kyslíka slúžil peroxid vodíka H_2O_2 . Rastové podmienky jednotlivých vzoriek sú v tabuľke 3.2. Vo všetkých prípadoch boli ohrevové telesá zhavené prúdom 2,3 A pre spodný ohrev (ktorý zohrieva spodnú časť kalíška) a 2 A pre vrchný ohrev (ktorý zohrieva vrchnú časť kalíška). Tieto prúdy boli použité, pretože bolo prakticky overené ([6]), že zabezpečia správnu funkciu cely a bude odparené dostatočné množstvo zinku pre experiment. Treba poznamenať, že tieto hodnoty sú skôr orientačné, pretože v priebehu experimentov v [6] boli komora a cela často otvárané a opravované. Cela nebola kalibrovaná, aby sa predišlo znečisteniu meracích zariadení (konkrétne Quartz Crystal Microbalance - zariadenie, ktoré meria zmenu frekvencie kryštálového rezonátora keď naň dopadne materiál odparený z efúznej cely). Pretože rastový mechanizmus nanodrátov je VLS (Vapor-Liquid-Solid), bol potrebný katalyzátor. Na to slúžili 40 nm častice zlata. Tie sa po zahriatí substrátu roztavia, kondenzuje na nich para deponovaného materiálu a dochádza k nukleácii a rastu nanodrátu.

Tabuľka 3.2: Rastové podmienky jednotlivých depozícií. T_V je teplota, na ktorú bola žhavená vzorka, P_P je tlak peroxidu vodíka počas experimentu a t_D je doba trvania depozície. Prvých päť vzoriek slúžilo pre prvotný odhad rastových podmienok. Pole poznámka obsahuje informáciu o prípadných komplikáciách v priebehu experimentu, ktoré by mohli ovplyvniť využiteľnosť výsledkov.

vzorka	T_V (°C)	P_P (Pa)	t_D (min)	poznámka
# 1	550	$2 \cdot 10^{-2}$	30	
# 2	500	$5 \cdot 10^{-2}$	30	nestabilný tlak
# 3	600	$2 \cdot 10^{-2}$	30	
# 4	450	$4 \cdot 10^{-3}$	30	
# 5	550	$4 \cdot 10^{-3}$	30	zlý kontakt ohrevu
# 6	500	$1 \cdot 10^{-1}$	30	
# 7	450	$4 \cdot 10^{-3}$	60	

Priebeh experimentu:

1. V prvom kroku sú na zažirový substrát nanesené 40 nm častice zlata, ktoré slúžia ako katalyzátor. Nanášané sú ponorením substrátu do roztoku tvoreného 450 μl roztoku koloidného zlata a 1,5 μl HCl s koncentráciou 5% po dobu 30 minút.
2. Po vytiahnutí substrátu z roztoku je pomocou stlačeného N_2 z neho odfúknutý zvyšok roztoku, substrát je pripevnený na paletku a založený do komory.
3. V komore je substrát pomaly vyžhavený na požadovanú teplotu T_V . Súčasne s tým je žhavená efúzna cela.
4. Po dosiahnutí požadovanej teploty substrátu T_V je do komory napustený peroxid vodíka s požadovaným tlakom P_P . Kryt efúznej cely je odsunutý a zinkové pary môžu dopadať na substrát.
5. Po uplynutí zvolenej depozičnej doby je kryt efúznej cely zatvorený, prísun peroxidu zastavený a prúd, ktorým je žhavený substrát a efúzna cela, je postupne stiahnutý na nulu. Po vychladnutí je hotová vzorka vytiahnutá z komory.

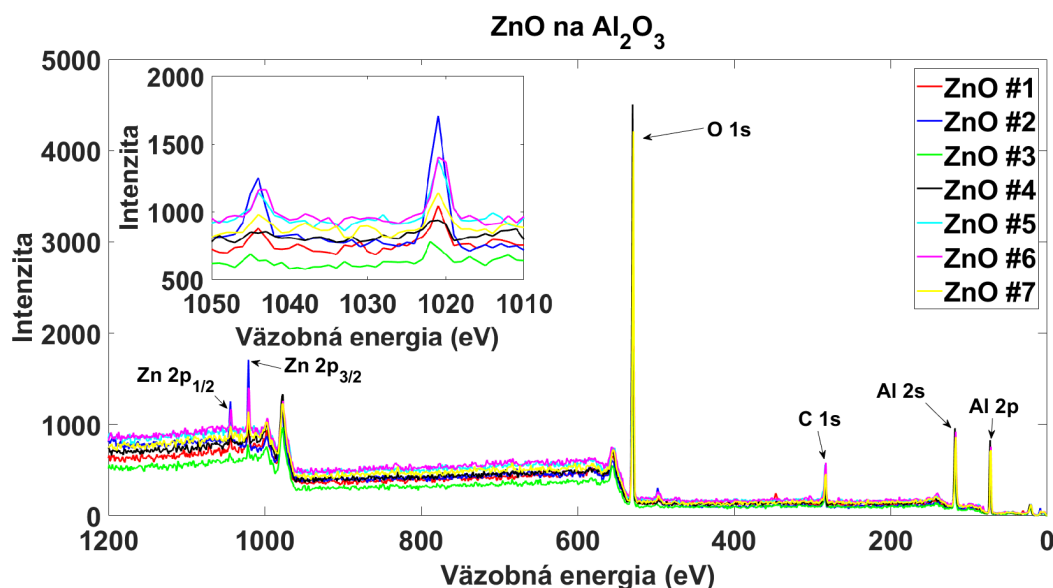
Jednotlivé vzorky boli analyzované pomocou fotoelektrónovej spektroskopie, meraním fotoluminiscencie a skenovacím elektrónovým mikroskopom.

Fotoelektrónová spektroskopia:

Hlavným cieľom merania pomocou XPS bolo určiť prítomnosť zinku na vzorkách a z intenzity Zn píkov odhadnúť, ktoré rastové podmienky sú najvhodnejšie. Získané spektrá vzoriek sú na obrázku 3.23. Zo spektier je vidieť, že najvyššia intenzita Zn 2p píku je pre vzorku # 2. Ako však bolo uvedené v tabuľke 3.2, v priebehu depozície vzorky # 2 nebol tlak peroxidu stabilný a uvedený tlak je približná priemerná hodnota reálneho tlaku. Tento fakt znižuje využiteľnosť dát z XPS. Napriek tomu bolo na základe výsledkov XPS vzorky # 2 (a tiež jej merania na SEMe) rozhodnuté ďalšiu depozíciu spraviť pre vyšší tlak,

3.3. PRÍPRAVA NANODRÁTOV ZNO

príčom ostatné parametre boli zachované. Depozícia pri vyššom tlaku (# 6) síce viedla k pomerne vysokej intenzite Zn pík, no nie k rastu nanodráto. Podobne, (vzorka # 7) depozícia pri nižšom tlaku a dlhšiu dobu mala zvýšený signál zinku, ale nie nanodráty.

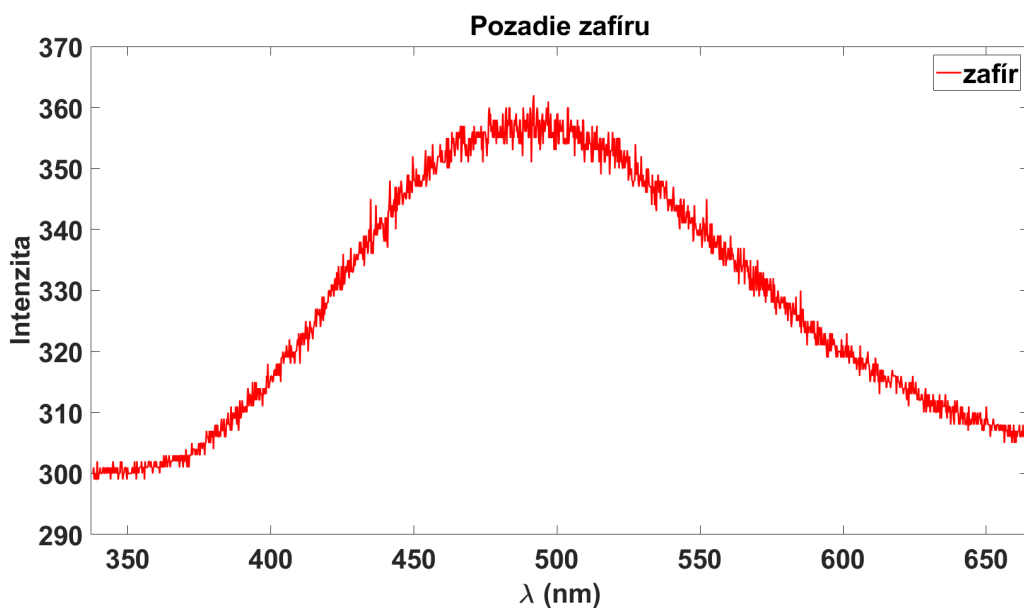


Obr. 3.23: XPS spektrá prvých piatich vzoriek. V detaile Zn 2p pík. Ten je najintenzívnejší pre vzorku # 2. Využitelnosť tohto faktu trochu znižuje nestabilita tlaku peroxidu počas depozície.

Meranie fotoluminiscencie:

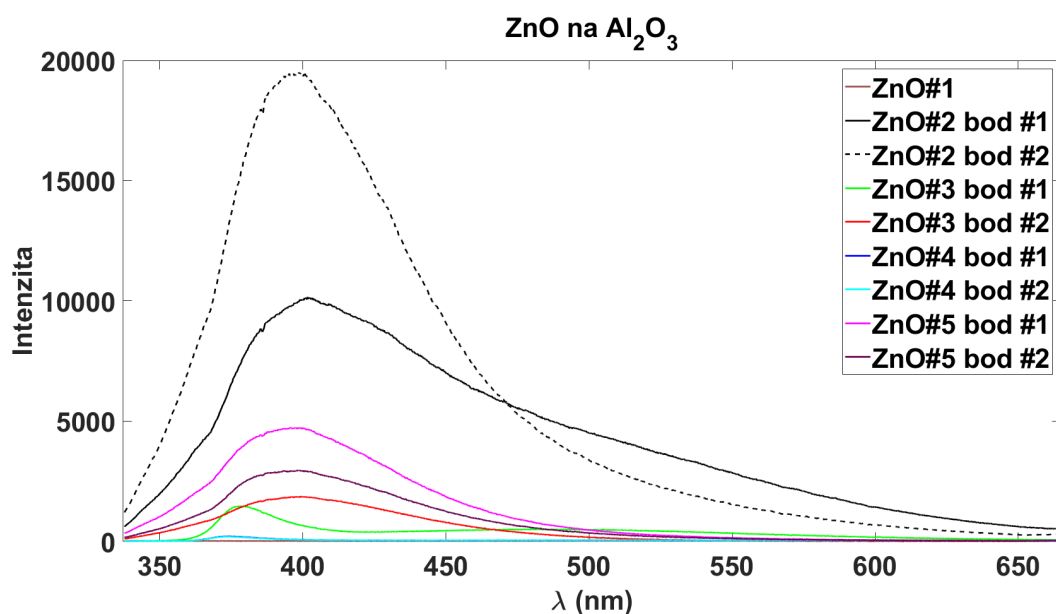
Fotoluminiscencia je výborný nástroj, ktorý je možné využiť na potvrdenie prítomnosti oxidu zinočnatého na vzorke porovnaním nameraných spektier so známymi spektrami ZnO (viď [kap. 2](#)). Tiež je z jednotlivých fotoluminiscenčných pík možné usudzovať na kryštalickú štruktúru a defekty nanoštruktúr ZnO. Aby namerané spektrá neboli skreslené pozadím, bolo treba zmerať fotoluminiscenciu čistého zafírového substrátu. Meranie ukázalo, že použitý zafírový substrát vykazuje slabú fotoluminiscenciu (viď obr. 3.24) na vlnovej dĺžke približne 500 nm. To sa čiastočne prekrýva s defektovým fotoluminiscenčným píkom ZnO. Preto bolo potrebné toto pozadie odčítať od jednotlivých spektier.

Obrázok 3.25 ukazuje fotoluminiscenčné spektrá vzoriek 1 až 5. Vzorka # 2 vykazuje veľmi silný fotoluminiscenčný pík na približne 400 nm. Pík na tejto vlnovej dĺžke vykazujú aj vzorky # 3 a # 5. Presný pôvod tohto píku nie je jasný a jeho vysvetlenie sa líši v závislosti na použitej literatúre. Prisudzovaný je buď výkonu použitého laseru, kedy by vyšší výkon laseru mal zabezpečiť červený posun píku ([53]), alebo je jeho pôvod vysvetľovaný pomocou intersticiálnych polôh a vakancií atómov Zn ([54]). Každopádne je možné ho s istotou prisúdiť oxidu zinočnatému. Jeho vysoká intenzita v prípade vzoriek # 2 a # 5 naznačuje pomerne silnú prítomnosť ZnO, čo bolo potvrdené pomocou SEM. Vzorky # 3 a # 4 tiež vykazujú typický pík UV emisie na približne 375 nm. Signál vzoriek # 1 a # 4 je veľmi slabý a v detaile je zobrazený na obrázku 3.26. Vzorka # 1 vykazuje len veľmi slabý signál s maximom na približne 600 nm, čo by zodpovedalo zelenej emisii spojennej s vakanciami kyslíka. Vzorka # 4 vykazuje typický UV signál a minimálny vakančný signál. Na základe toho bolo rozhodnuté tento experiment zopakovať s dlhším depozičným časom 60 minút (vzorka # 7). Fotoluminiscencia nebola meraná na vzorkách



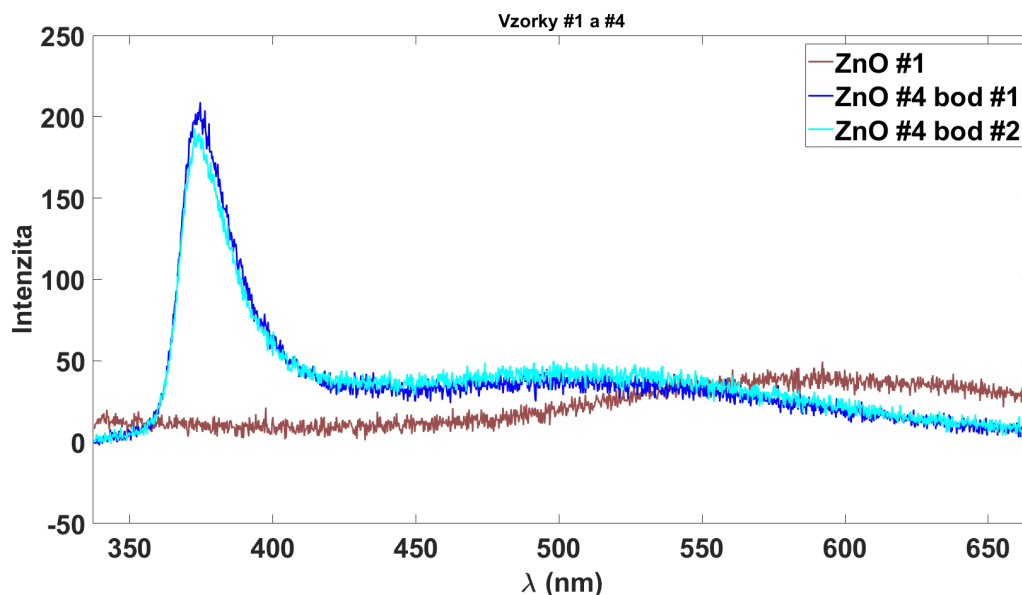
Obr. 3.24: Fotoluminiscenčné spektrum zafíru. Slabý, široký pík má maximum približne na 500 nm.

6 a # 7 z dôvodu dlhodobej poruchy UV laseru na prístroji Witec alpha300 R, ktorý bol na tento účel využívaný. Laser nebol opravený do termínu odovzdania tejto práce.



Obr. 3.25: Fotoluminiscenčné spektrá vzoriek 1 až 5, merané v rôznych bodoch vzoriek. Grafu dominuje silný signál zo vzorku # 2, zodpovedajúci modrej fotoluminiscencii na približne 400 nm. Vykazujú ho aj vzorky # 3 a # 5. Vzorka # 3 vykazuje aj signál na približne 375 nm. Signál na tejto vlnovej dĺžke vykazuje aj vzorka # 4, je však veľmi slabý. Vzorka # 1 vykazuje len veľmi slabý signál tesne nad hranicou šumu na vlnovej dĺžke 600 nm.

3.3. PRÍPRAVA NANODRÁTOV ZNO

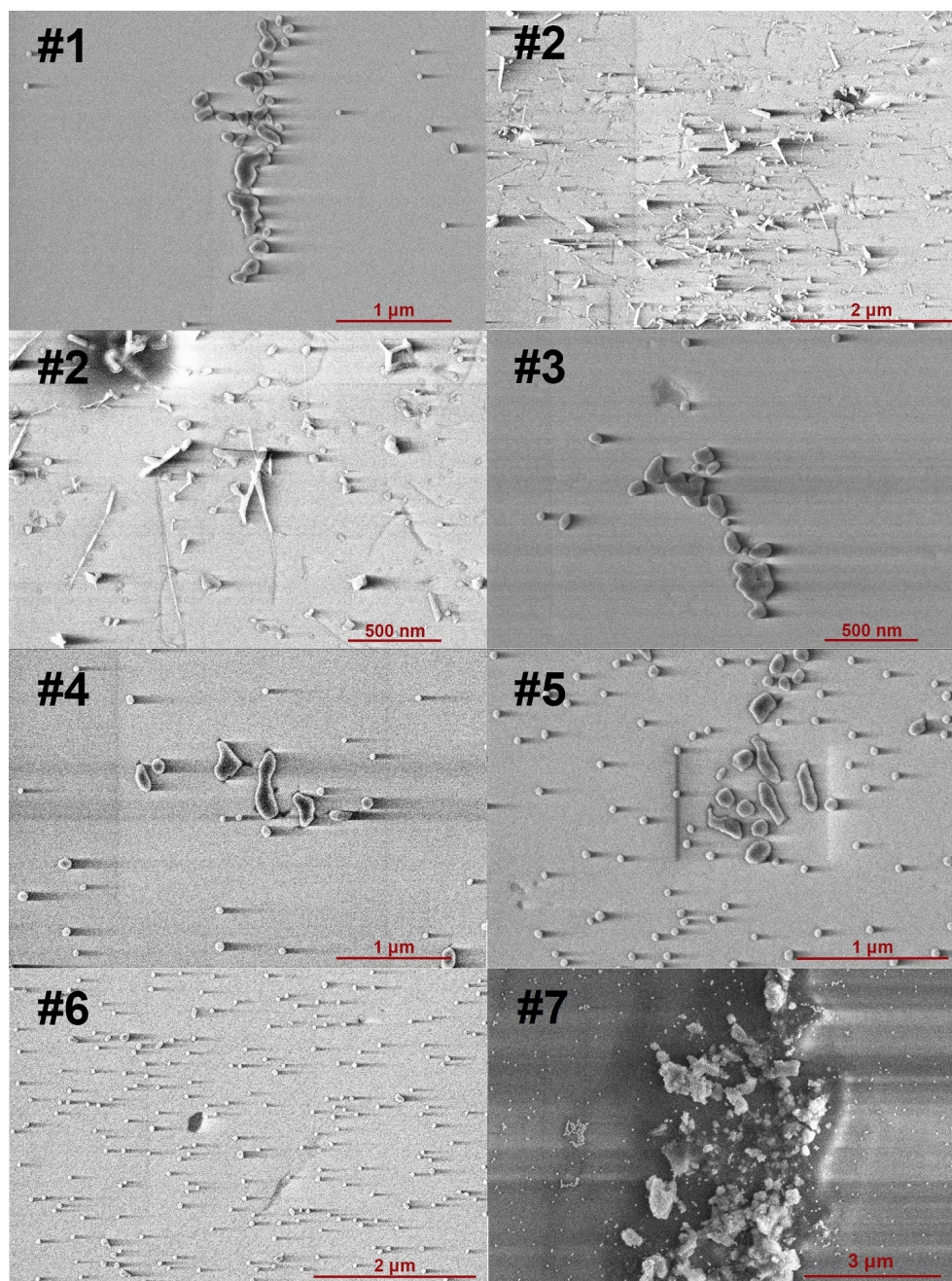


Obr. 3.26: Fotoluminiscenčné spektrá vzoriek 1 a 4, merané v rôznych bodoch vzoriek.

SEM:

Pre vizuálne vyhodnotenie experimentov bol používaný skenovací elektrónový mikroskop FEI Verios 460L. Snímkovanie vzoriek nebolo úplne jednoduché, pretože zafír je nevodivý a teda sa pri dopade elektrónového zväzku nabíja. Tým sa zvyšuje množstvo šumu v obraze a tiež výrazne sťažuje zaostrovanie zväzku pri veľkých zväčšeniach. Tento jav sa ukázal byť ešte výraznejší v prítomnosti nanoštruktúr ZnO. Do istej miery je možné tento jav obmedziť použitím nižšieho prúdu. Ako najvhodnejší z hľadiska nabíjania vzorky a kvality signálu sa ukázal prúd 13 pA pri napätí 5 kV. Výsledné obrázky sú však stále nižšej kvality. Snímky jednotlivých vzoriek sú na obrázku 3.27. Na vzorke # 2 je vidieť štruktúry pripomínajúce nanodráty, či skôr ihlice. Zdá sa, že tieto ihlice ležia na substráte. Pokrytie vzorku nebolo súvislé, ihlice vytvárali na vzorke oblasti. Na ostatných vzorkách bolo možné nájsť malé, bez tvaré ostrovčeky ZnO. Vzorky # 1, # 4 a # 6 nimi boli pokryté len riedko. Hustota pokrytia bola o niečo vyššia na vzorke # 3 a vzorka # 5 bola pokrytá pomerne husto. Hustota pokrytia vzoriek dobre korešponduje s fotoluminiscenčnými meraniami, kedy menej husto pokryté vzorky vykazovali signál zodpovedajúci ZnO len miestami a s nízkou intenzitou, zatiaľ čo ZnO signál z hustejšie pokrytých vzoriek bol frekventovanejší a silnejší. Pozitívny výsledok zo vzorky # 2, spolu s vyšším priemerným tlakom peroxidu v priebehu depozície viedol k experimentu # 6, ktorý mal potvrdiť alebo vyvrátiť domnienku, že vyšší tlak peroxidu podporuje rast nanodráto ZnO. Snímky zo SEM ukázali, že vyšší tlak zrejme nie je príčinou rastu ihlíc na vzorke # 2. Vzorka # 7 bola vyrobená na základe dobrého, no slabého fotoluminiscenčného signálu vzorky # 4. Na nej ostrovčeky ZnO miestami vytvárali hustú sieť a v jednom mieste značne rozmerný útvar (viď obr. 3.27).

Jednotlivé snímky dobre demonštrujú vplyv nabíjania substrátu - na všetkých vzorkách je prítomný efekt tieňa, kedy štruktúry na vzorkách vyzerajú, ako by boli osvetlené z ľavej strany. Na snímke vzorky # 2 je v ľavom hornom rohu možno vidieť tmavú plochu, ktorá je výsledkom narastajúcej kontaminácie spôsobenej elektrónovým zväzkom. Rovnakého pôvodu je aj obdĺžnikový obrys v strede snímky vzorky # 5. Pásky rôznych odtieňov sivej na snímke vzorky # 7 sú tiež prejavom nabíjania substrátu. Na niektorých



Obr. 3.27: Snímky jednotlivých vzoriek zo skenovacieho elektrónového mikroskopu. Na všetkých vzorkách je možné vidieť zlaté katalyzačné guľičky. Na vzorke # 2 je vidieť štruktúry pripomínajúce nanodráty. Na vzorke # 7 vznikol pomerne veľký útvar ZnO. Viditeľný efekt tieňa na jednotlivých snímkoch, obrys obdĺžnika na vzorke # 5 a sivé pásy na vzorke # 7, sú typické ukážky vplyvu nabíjania začírového substrátu.

snímkoch je možné vidieť štruktúry, ktoré vyzerajú ako plytké prepadliny v substráte (napríklad vzorka # 3). Z obrázkov žiaľ nie je možné určiť, či sa skutočne jedná o deformácie substrátu, alebo len o ďalší z efektov nabíjania substrátu.

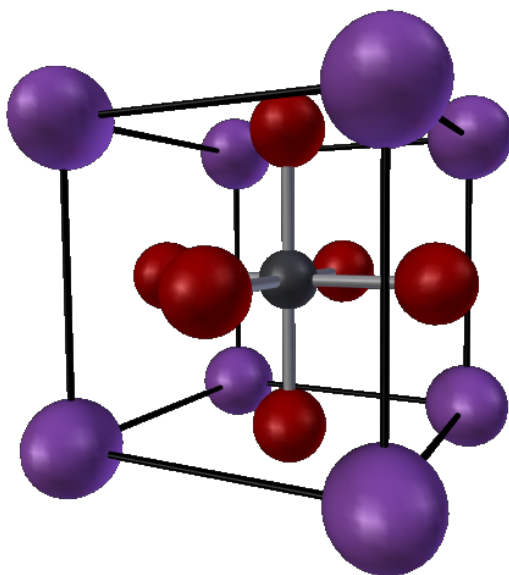
4. CsPbBr₃

Témou tejto kapitoly je príprava a charakterizácia nanoštruktúr perovskitu CsPbBr₃. Opísané sú všeobecné vlastnosti nanoštruktúr CsPbBr₃, využité spôsoby ich prípravy a na záver sú pripravené nanoštruktúry charakterizované (fotoluminiscencia, SEM).

4.1. Perovskity

Označenie perovskit pôvodne vzniklo ako názov minerálu CaTiO₃ - oxid titaničito-vápenatý. Pomenovaný je podľa ruského mineralóga a zakladateľa Ruskej geografickej spoločnosti, Leva Perovského. Postupne sa názov perovskit začal používať na označenie všetkých minerálov s rovnakou kryštalickou štruktúrou akú má CaTiO₃.

Všeobecne je možné perovskitovú kryštalickú štruktúru nájsť pri všetkých mineráloch s chemickým vzorcom ABX₃ (viď obrázok 4.1). A predstavuje väčší z dvoch katiónov, B predstavuje menší z dvoch katiónov a X je anión, ktorý sa k obom viaže. V ideálnom prípade má kryštál kubickú primitívnu bunku, v ktorej atóm A sa nachádza vo vrchoch, na pozícii (0, 0, 0), atóm B je objemovo centrován na pozícii (1/2, 1/2, 1/2). Atóm X je plošne centrován na pozícii (1/2, 1/2, 0). Takáto ideálna mriežka môže byť deformovaná, napríklad naklonením osemstenu BX₆ a vychýlením atómu B zo stredu tohto osemstenu. Takouto deformáciou vzniká v mriežke elektrický dipól, ktorý je zodpovedný za feroelektricitu takto deformovaných kryštálov (napríklad BaTiO₃). Perovskity sa tiež vyskytujú aj s rombicou, alebo tetragonálnou mriežkou.



Obr. 4.1: Kryštalická štruktúra perovskitu. Tmavočervené atómy predstavujú atóm prvku X, najčastejšie anión kyslíku (alebo anión brómu), tmavosivé atóm B (menší kovový katión, napríklad Pb²⁺) a fialové atóm A (väčší kovový katión, napríklad Cs¹⁺).

Väčšina perovskitov sú oxidy. Typickým príkladom môže byť minerál bridgmanit MgSiO₃, považovaný za najbežnejší minerál na zemi, tvoriaci podstatnú časť spodných vrstiev zemského plášťa. Okrem oxidových perovskitov sa vyskytujú aj fluoridové perovskity, či oxidovo-auridové perovskity, napríklad Cs₃AuO. Existujú aj perovskity obsahujúce organický katión, napríklad CH₃NH₃PbI₃.

Perovskitové materiály vykazujú mnohé zaujímavé vlastnosti, ako napríklad magneto-rezistanciu (zmena elektrického odporu v prítomnosti magnetického poľa), feroelektricitu, supravodivosť, iónovú vodivosť alebo vysokú fotovoltaiickú účinnosť [55].

4.1.1. CsPbBr₃

CsPbBr₃, bromid cézno-olovnatý, je syntetický materiál zo skupiny kovovo-halogenidových perovskitov (perovskity obsahujúce dva kovové katióny a halogenid, predovšetkým Br, Cl, I). Tieto materiály sa v posledných rokoch stali cieľom pomerne veľkého záujmu. Môže za to ich veľký potenciál pre využitie v optoelektronike, daný ich slubnými optickými vlastnosťami, z nich najvýznamnejšie sú opísané v nasledujúcich odstavcoch.

Fotovoltaiická účinnosť:

Hybridné perovskity obsahujúce organické molekuly (špecificky CH(NH₂)₂PbI₃) dosahujú veľmi vysoké fotovoltaiické účinnosti až cez 20% ([56]). Avšak tieto perovskity majú zásadnú nevýhodu v podobe neblahého vplyvu tepla a predovšetkým vlhkosti, ktorá spôsobuje degradáciu materiálu a následný výrazný pokles fotovoltaiickej účinnosti už v priebehu hodín ([57]). Tento problém je možné výrazne obmedziť použitím čisto anorganických perovskitov, najmä CsPbBr₃. Samotný CsPbBr₃ však tiež nie celkom ideálny materiál, najmä kvôli širokému zakázanému pásu, ktorý výrazne obmedzuje absorpciu viditeľného svetla na približne 540 nm. Napriek tomu je možné vhodnými technikami dosiahnuť pomerne vysokú fotovoltaiickú účinnosť okolo 10 %. Jednou z možností ako toto dosiahnuť, je infiltrovať CsPbBr₃ do pórovitej vrstvy uhlíku ([58]). Táto uhlíková vrstva výrazne zlepšuje prenos náboja z perovskitu, čím je zvýšená účinnosť solárneho článku. Ďalšou možnosťou je navýšenie maximálnej vlnovej dĺžky, ktorú je solárny článok schopný absorbovať zvolením vhodného materiálu pre fotoaktívnu vrstvu. Ako bolo ukázané v [59], v prípade CsPbBr₃ je vhodným materiálom SnS a ZnS. Tieto dva materiály dokážu navýšiť absorpčný strop až na 700 nm. Zvolenie vhodnej geometrie solárneho článku tiež môže zvýšiť jeho účinnosť. Takzvané obojstranné solárne články, ktoré sú schopné absorbovať svetlo z dvoch strán, založené na CsPbBr₃, boli predstavené v [60].

Luminiscencia:

Pri izbovej teplote má CsPbBr₃ zakázaný pás široký približne 2,3 eV ([61]). To zodpovedá vlnovej dĺžke v zelenej oblasti viditeľného svetla. Fotoluminiscenčné merania v tejto práci toto potvrdzujú (nameraný fotoluminiscenčný pík je na približne 523 nm). Luminiscencia CsPbBr₃ v zelenej oblasti je veľmi silná a zároveň veľmi dobre definovaná s úzkym emisným píkom (< 40 nm) a vysokou kvantovou účinnosťou až 90% ([62]). To z neho robí veľmi zaujímavý materiál na výrobu luminiscenčných diód a laserových diód. Súčasný výskum sa zameriava najmä na kvantové bodky vo forme nanokociek ([62]) a z praktického hľadiska zaujímavejšie viacvrstvové diódy ([63–65]). Na obrázku 4.2 je schéma jednoduchej diódy využívajúcej CsPbBr₃ ako žiarivú vrstvu. Ako anóda najčastejšie slúži ITO (angl. Indium-Tin-Oxide). HTL je skratka pre Hole Transport Layer - vrstva s vysokou dierovou mobilitou, ktorá umožňuje transport dier do žiarivej vrstvy a zároveň bráni prechodu elektrónov. Podobne ETL - Electron Transport Layer - je vrstva s vysokou elektrónovou mobilitou, ktorá slúži na transport elektrónov do žiarivej vrstvy a súčasne blokuje prechod dier. Vo vrstve CsPbBr₃ potom dochádza k žiarivej rekombinácii dier a elektrónov - odtiaľ jej názov. Nevýhodou CsPbBr₃ je jeho neochota tvoriť súvislé tenké vrstvy ([65]).

4.2. PRÍPRAVA NANOŠTRUKTÚR CSPBBR₃

Vzniknuté vrstvy sú tvorené veľkými zrnami, ktoré by mohli zapríčiniť vysoký zvodový prúd. Preto sú vrstvy CsPbBr₃ zvyčajne doplnené vhodnými polymérmi ([63], [65]), ktoré pomáhajú vytvoriť súvislú vrstvu s malými zrnami. Pridané polyméry tiež znižujú pomer nežiarivých prechodov ([63]). Výsledkom sú diódy s vysokým jasom okolo 40 000 cd/m².



Obr. 4.2: Jednoduchá schéma typickej luminiscenčnej diódy založenej na perovskite. CsPbBr₃ slúži ako žiarivá vrstva, ako anóda sa najčastejšie používa ITO. HTL - Hole Transport Layer, ETL - Electron Transport Layer.

Zdravotné riziká:

Napriek veľmi nádejným optoelektronickým vlastnostiam CsPbBr₃ a výhodám ako stabilita pri bežných podmienkach či nízka cena použitých materiálov, je jeho praktické využitie na výrobu luminiscenčných diód či solárnych panelov problematické. Jeho stabilita v prostredí je síce pomerne dobrá, no stále podlieha rozpadu predovšetkým vplyvom vlhkosti ([66]). Tým sa uvoľňujú jeho jednotlivé zložky - cézium, olovo a bróm. Zatiaľ čo toxicita CsPbBr₃ nebola nijak zvlášť skúmaná, toxicita jednotlivých zložiek (a predovšetkým olova) je dobre známa. Céziu sa v organizme môže viazať namiesto draslíka, čo môže v extrémnych prípadoch viesť k zástave srdca. Anión brómu vo vysokých dlhodobých dávkach spôsobuje tzv. bromizmus. Ten sa prejavuje predovšetkým neurologickými a psychiatrickými poruchami, ako sú halucinácie, psychóza alebo epileptické záchvaty. Čo sa týka olova, jeho toxicita je dobre známa. Okrem toho však olovo predstavuje aj veľkú ekologickú záťaž.

4.2. Príprava nanoštruktúr CsPbBr₃

Všetky vzorky v tejto kapitole pripravil Matěj Nedvěd (študent 1. ročníka oboru Fyzikální inženýrství a nanotechnologie). Mojou úlohou bolo ich charakterizovať pomocou luminiscencie. Vzorky boli pripravené dvoma spôsobmi, nukleáciou z roztoku a depozíciou z plynnej fázy.

Príprava z roztoku:

Najbežnejšie využívaným a aj najjednoduchším spôsobom prípravy CsPbBr₃ je kryštalizáciou roztoku prekursorov. Prekursori sú rozpustené v organickom rozpúšťadle. Tento roztok je nanosený na ohrievaný substrát a nechá sa vyschnúť. Celý experiment prebieha za atmosférického tlaku v chemickom digestore. Použitý roztok bol tvorený bromidom céznym CsBr a bromidom olovnatým PbBr₂, ktoré boli rozpustené v dimethylformamide (skr. DMF, chem. vzorec C₃H₇NO). Po nanosení roztoku na zohriaty substrát sa zohreje, čím dôjde k postupnému odparovaniu DMF. Dochádza tak k presýteniu prekursorov a následnej nukleácii a rastu kryštálu. Ako substrát bol použitý kremík Si.

Postup prípravy vzorky:

1. Ohrevová doska v digestore je zohriata na požadovanú teplotu a potom je na ňu položený kremíkový substrát.
2. Po zohriatí substrátu je naň nanosených 10 μ l roztoku DMF s prekursori.
3. Po odparení DMF je vzorka s kryštálmi CsPbBr₃ ponechaná v digestore, aby vychladla na izbovú teplotu.

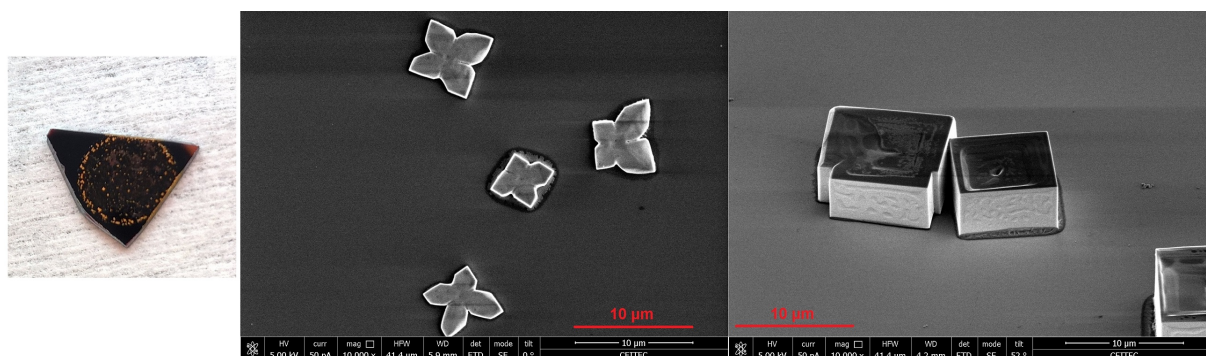
Parametre experimentov sú v tabuľke 4.1.

Tabuľka 4.1: Rastové podmienky jednotlivých experimentov rastu z roztoku. T_S je teplota substrátu v priebehu experimentu.

vzorka	T_S (°C)
s1	22
s2	40
s3	60
s4	75
s5	90

Získané kryštály sú ako makroskopické, tak aj mikroskopické. Na obrázku 4.3 je fotografia vzorky s5 po kryštalizácii. Vidieť, že roztok kryštalizoval predovšetkým po okraji kvapky. Ostatné vzorky kryštalizovali podobne, s väčším množstvom kryštálov v strede u vzoriek pripravených na nižšej teplote. Všetky vzorky pripravené z roztoku vyzerali veľmi podobne, podľa očakávania vzorky, ktoré boli pripravené za nižšej teploty, obsahujú väčšie kryštály, keďže rozpúšťadlo sa odparovalo dlhšie. Na druhej strane kryštály na vzorkách, ktoré chladli rýchlejšie, sú lepšie definované s kubickou štruktúrou. Okrem toho sa na všetkých vzorkách vyskytovali aj útvary v tvare kvetov či vločiek (obr. 4.3).

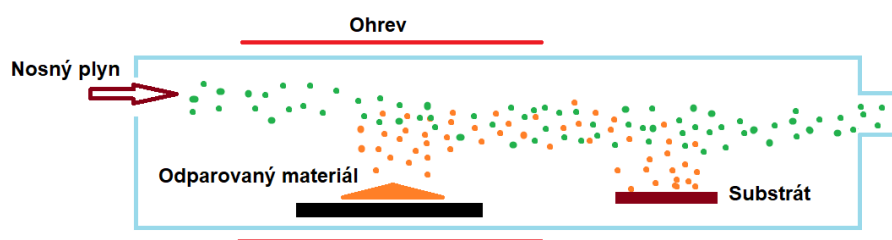
4.2. PRÍPRAVA NANOŠTRUKTÚR CSPBBR₃



Obr. 4.3: Fotografia a SEM snímky vzorky s5. Vidieť, že materiál kryštalizoval najmä po obode kvapky. Rovnako kryštalizovali aj ostatné vzorky. Snímky z elektrónového mikroskopu ukazujú oba typy útvarov na vzorkách.

Príprava pomocou Vapor-Solid mechanizmu:

Vapor-Solid (skr. VS) je principiálne jednoduchý spôsob rastu nanoštruktúr. Materiál, z ktorého chceme rásť nanoštruktúry, je odparený v UHV podmienkach a je dopravený na substrát. Na substráte dôjde k nukleácii a rastu kryštálu odpareného materiálu. Výhodou tohto mechanizmu oproti mechanizmom VLS a VSS (Vapor-Solid-Solid) je to, že nevyžaduje prítomnosť katalyzátora (tekutého v prípade VLS, pevného v prípade VSS)([67], [68]). Typicky je tento mechanizmus využívaný pri raste nanoštruktúr využitím pecky v tvare trubice (schematicky načrtnutá na obrázku 4.4). Požadovaný materiál (alebo jeho prekursor) je vložený do trubičky a žhavený na teplotu, pri ktorej sa odparuje. Pomocou tzv. nosného plynu je plynná fáza dopravená na substrát, kde kondenzuje a kryštalizuje. Nosný plyn by nemal reagovať s odpareným materiálom či substrátom, a preto sú na tento účel zvyčajne využívané málo reaktívne plyny ako dusík N₂ či argón Ar. Nosný plyn je do pecky privedený na jednom konci trubky a na opačnom konci je odčerpávaný. Tlak v pecke sa pohybuje v jednotkách pascalov. Nanodráty CsPbBr₃ boli touto metódou pripravené v[69]. Tieto nanodráty rástli horizontálne na zařírovom substráte a boli trojuholníkového prierezu.



Obr. 4.4: Schematické zakreslenie pecky, ktorá sa typicky využíva pre rast nanoštruktúr pomocou mechanizmu VS. Požadovaný materiál je žhavený a následne sa odparuje. Pomocou nosného plynu je dopravený na substrát, kde kondenzuje a tvorí kryštál.

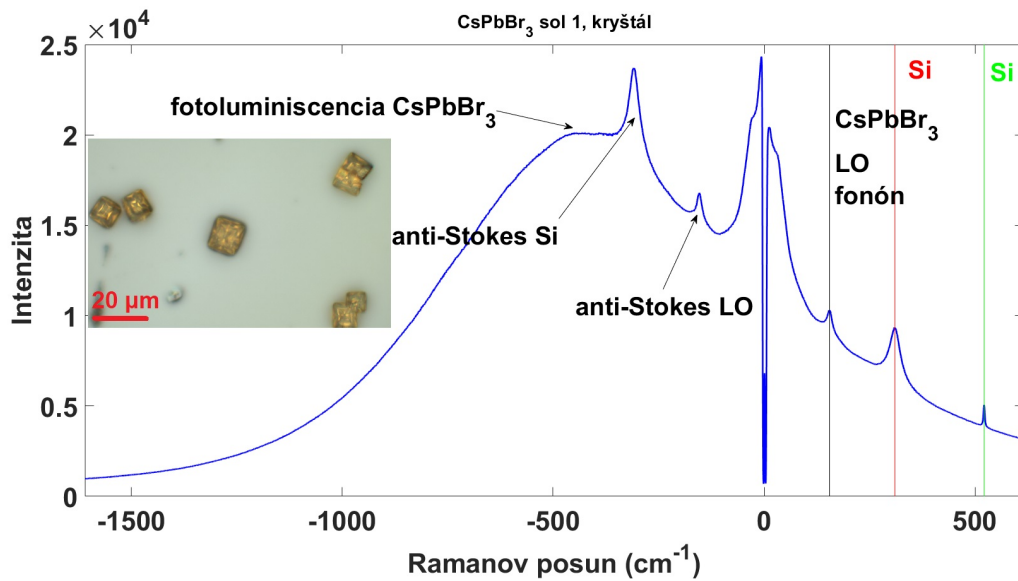
Cieľom tejto práce bolo charakterizovať aj nanodráty CsPbBr₃ pripravené odparovaním materiálu z efúznej cely v UHV podmienkach, bez nosného plynu. Pripravené boli štyri vzorky, parametre jednotlivých depozícií sú v tabuľke 4.2. Ako substrát bol použitý c-zařir, rovnaký ako v experimentoch so zinkom. Tieto vzorky sa nepodarilo zmerať pomocou SEMu.

Tabuľka 4.2: Rastové podmienky jednotlivých depozícií CsPbBr₃. T_S je teplota substrátu v priebehu depozície a t_D je doba trvania depozície.

vzorka	T_S (°C)	t_D (min)
1	450	30
2	300	30
3	200	30
4	20	30

4.3. Charakteristika nanoštruktúr CsPbBr₃

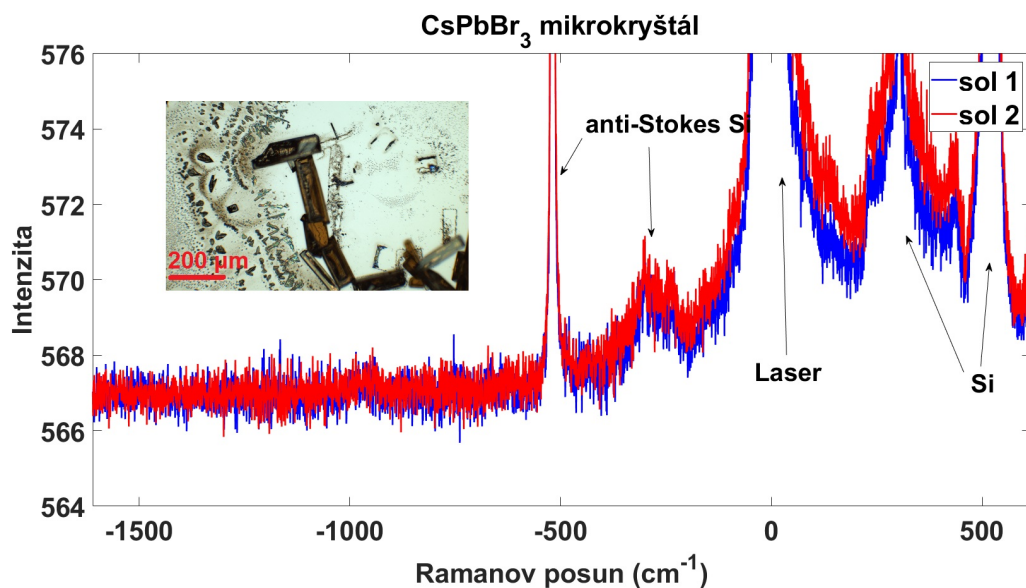
Vzorky získané kryštalizáciou z roztoku a aj depozíciou v UHV komore boli analyzované pomocou merania fotoluminiscencie. Ako bolo spomínané v kapitole 2, CsPbBr₃ vykazuje anti-Stokesovu fotoluminiscenciu pri použití zeleného lasera. To sa podarilo zmerať aj v tejto práci. Obrázok 4.5 zobrazuje nameraný pík anti-Stokesovej fotoluminiscencie makroskopického kryštálu (tiež zobrazený) CsPbBr₃ pripraveného z roztoku. Vidieť možno aj jeden z fonónových módov Ramanovho rozptylu. Graf je narušený vplyvom použitého zeleného lasera s vlnovou dĺžkou 532 nm. Fotoluminiscenčný signál sa podarilo namerať len na veľkých kryštáloch CsPbBr₃.



Obr. 4.5: Kryštál (fotografia) a na ňom nameraný pík anti-Stokesovej fotoluminiscencie CsPbBr₃. Posun 0 cm⁻¹ predstavuje signál z excitačného lasera. Vidieť tiež jeden z fonónových píkov Ramanovho rozptylu.

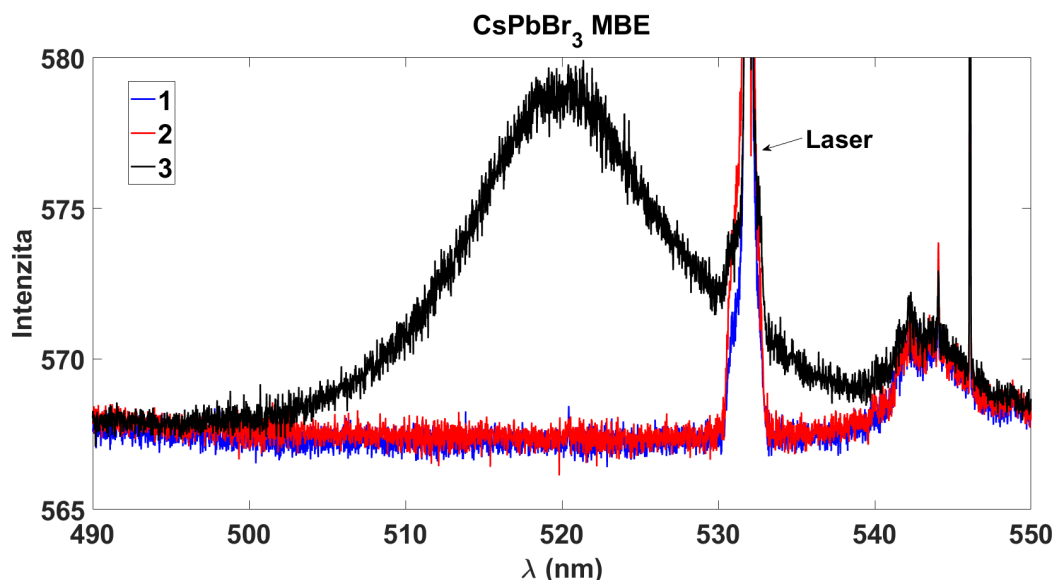
Meranie mimo nich je na obrázku 4.6. Uvedené meranie je pre vzorky s1 a s2, ostatné vzorky vykazovali identické správanie. Signál z oblasti medzi jednotlivými kryštálmi je kremíkového pôvodu. Žiadny fotoluminiscenčný signál nie je vidieť. Obrázok zobrazuje aj snímku vzorky s2 z optického mikroskopu. Ostatné vzorky vyzerali podobne, pokryté väčšími kryštálmi a medzi nimi sa nachádzala riedka vrstva mikroskopických kryštálov.

4.3. CHARAKTERISTIKA NANOŠTRUKTÚR CSPBBR₃

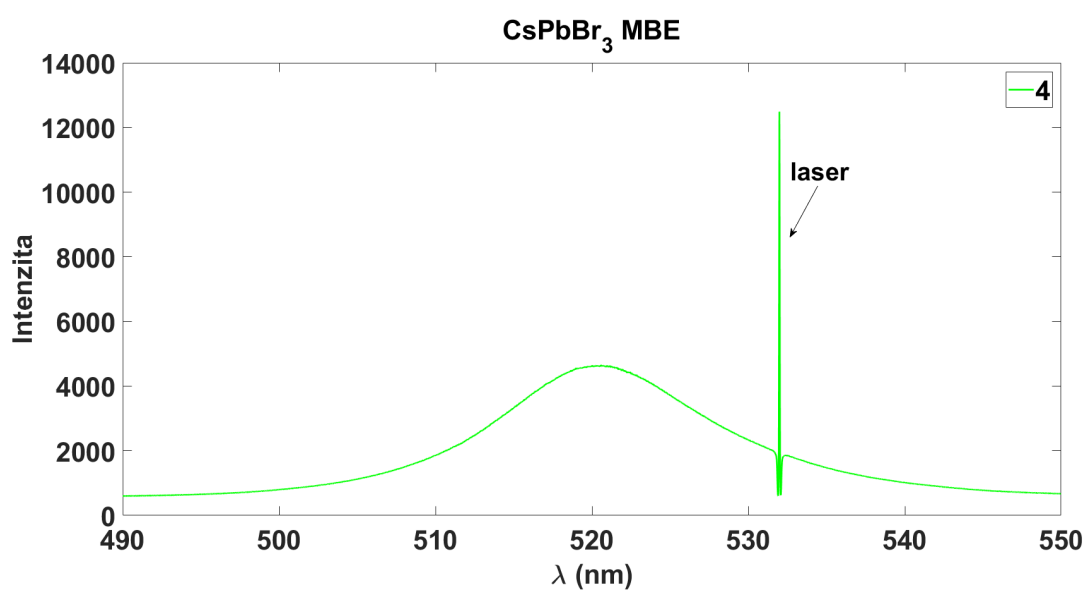


Obr. 4.6: Snímka vzorky s2 z optického mikroskopu a meranie medzi makrokryštálmi pre vzorky s1 a s2. Signálu úplne dominuje kremík a žiadnu fotoluminiscenciu nevidieť.

Vzorky pripravené pomocou MBE taktiež vykazovali fotoluminiscenčný signál, avšak len v prípade vzoriek 3 a 4. Vzorky 1 a 2 signál nevykazujú, pretože vysoká teplota, na ktorú boli žhavené počas depozície neumožnila kryštalizáciu CsPbBr₃ (čo bolo potvrdené aj meraním XPS). Namerané spektrum je na obrázku 4.7 pre vzorky 1, 2 a 3 a na obrázku 4.8 pre vzorku 4. Spektrum vzorky 4 bolo veľmi silné a preto bolo vykreslené v samostatnom grafe.



Obr. 4.7: Fotoluminiscenčné spektrá vzoriek 1, 2, 3 pripravených pomocou MBE. Signál vzorky 3 je len slabý, zatiaľ čo vzorky 1 a 2 nevykazujú signál žiadny.



Obr. 4.8: Fotoluminiscenčné spektrum vzorky 4. Signál bol veľmi silný a pre prehľadnosť grafov bol vykreslený samostatne.

5. Závěr

Hlavným cieľom tejto práce bolo pokračovať v snahe rásť nanodráty oxidu zinočnatého naparovaním zinku v oxidujúcej atmosfére. Pretože predošlé experimenty s týmto cieľom boli neúspešné, išlo predovšetkým o experimentálne určenie podmienok vhodných pre rast nanodrátov. V náväznosti na predošlé experimenty a v súlade s dostupnou literatúrou boli testované depozície pri rôznych teplotách substrátu, tlaku oxidačného činidla a do istej miery aj dĺžky depozície. Ako prvé boli vytvorené štyri vzorky s rôznymi teplotami substrátu a rovnakým tlakom oxidačného činidla. Na ich základe boli menené parametre depozícií ostatných vzoriek. Získané vzorky boli charakterizované pomocou fotoelektrónovej spektroskopie, meraním fotoluminiscencie a skenovacím elektrónovým mikroskopom. Tieto merania potvrdili, že na všetkých vzorkách sa nachádza oxid zinočnatý. Avšak ani v jednom prípade sa nejednalo o nanodráty a získané štruktúry ZnO boli na povrchu prítomné len v malých množstvách. Za najúspešnejší experiment tak možno považovať vzorku číslo 2, na ktorej vyrástli nanoštruktúry pripomínajúce ihlice. Problémom tohto experimentu je jeho neopakovateľnosť, zapríčinená vysokou nestabilitou tlaku peroxidu vodíka, ktorý slúžil ako oxidačné činidlo. Experimenty založené na podmienkach depozície vzorky 2, konkrétne depozícia za nižšieho, resp. vyššieho tlaku peroxidu, pri zachovaní teploty substrátu, boli neúspešné a neviedli k rastu nanodrátov, ani iných podobných štruktúr. Podobne bola neúspešná aj depozícia s dlhším trvaním, založená na slabom, ale čistom fotoluminisčnom signále vzorky 4. Výsledky týchto experimentov však nie sú negatívne. Dokázali, že efúzna cela už je schopná plnej funkcie a predstavujú dobrý odrazový mostík pre budúce experimenty.

Okrem snahy rásť nanodráty ZnO bola súčasťou tejto práce aj charakteristika už pripravených nanodrátov ZnO. Jednalo sa o overenie vplyvu kyslíkových vakancií v kryštálovej mriežke na fotoluminiscenčný signál, Ramanov rozptyl a fotoelektrónovú spektroskopiu. Výsledky týchto experimentov boli v súlade s literatúrou. Tiež bola určovaná polarita povrchu nanodrátov ZnO pomocou leptania v kyseline chlorovodíkovej. Bolo tak určené, že poskytnuté nanodráty sú O-polárne.

Vyhodnocované boli aj výsledky dopovania ZnO nanodrátov hliníkom pomocou iónovej implantácie. Výsledky sú značne nejasné a nie je možné jednoznačne potvrdiť úspešnosť dopovania. Ďalším problémom, napríklad z pohľadu prípadných transportných meraní, je úplné zničenie nanodrátov počas implantácie.

Posledným cieľom práce bola charakteristika perovskitu CsPbBr₃. Opísané boli možnosti prípravy nanoštruktúr CsPbBr₃ pomocou rastu z plynnej fázy a tiež z roztoku. Následne boli charakterizované takto pripravené nanoštruktúry. Na získaných vzorkách bola úspešne demonštrovaná anti-Stokesova fotoluminiscencia a na jednej z nich aj Ramanov rozptyl. Podľa literatúry bol očakávaný rast nanodrátov. To sa nestalo, získané nanoštruktúry sú kubické, alebo vytvárajú útvary pripomínajúce kvety. Na základe dostupnej literatúry nie je zrejmý dôvod, prečo nevznikli nanodráty a pravdepodobne tak bude potrebné odhaliť ho ďalšími experimentami.

Literatúra

- [1] WAGNER, R.S., ELLIS, W.C.: Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters* 4 (89), 1964, s. 89-90.
- [2] WEI, Z.P., et al.: Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* 90 (4), 2007, s. 042113.
- [3] DONG, H., et al.: Ultraviolet lasing behavior in ZnO optical microcavities. *Journal of Materiomics* 3 (4), 2007, s. 255-266.
- [4] ZHU, L., ZENG, W.: Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sensors and Actuators A: Physical* 267, 2017, s. 242-261.
- [5] MIKULA, M. 2017. *Růst ZnO nanodrátků*. [Bakalárska Práce]. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně. 24 s.
- [6] ANDRÝSEK, M. 2018. *Růst vysoce dopovaných nanodrátků ZnO*. [Diplomová Práce]. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně. 47 s.
- [7] CHO, A.Y., ARTHUR, J.R.: Molecular Beam Epitaxy. *Progress in Solid State Chemistry* 10, 1975, s. 157-191.
- [8] KOLASINSKI, K.: *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. 561 s. ISBN: 9781119941798.
- [9] SAKURAI, K.: Growth of ZnO by Molecular Beam Epitaxy Using NO₂ as Oxygen Source. *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (1), 1999, s. 2606-2608.
- [10] ZHAO, K., SHEN, A.: Increasing ZnO Growth Rate by Modifying Oxygen Plasma Conditions in Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy. *World Journal of Condensed Matter Physics* 2, 2012, s. 160-164.
- [11] TERASAKO, T., et al.: Growth of zinc oxide films and nanowires by atmospheric-pressure chemical vapor deposition using zinc powder and water as source materials. *Surface and Coatings Technology* 201 (22), 2007, s. 8924-8930.
- [12] SOUBUSTA, J.: *Fyzika pevných látek SLO/PL*. Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. 172 s. ISBN: 978-80-244-3095-9.
- [13] KASH, K., SHASH, J.: Carrier energy relaxation in In_{0.53}Ga_{0.47}As determined from picosecond luminescence studies. *Applied Physics Letters* 45 (4), 1984, s. 401-403.
- [14] THOMAS, D.G.: The exciton spectrum of zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 15 (1), 1960, s. 86-96.
- [15] ROMAN, B.J., SHELDON, M.T.: Six-fold plasmonic enhancement of thermal scavenging via CsPbBr₃ anti-Stokes photoluminescence. *Nanophotonics* 8 (4), 2019, s. 599-605.
- [16] SMEKAL, A.: Zur Quantentheorie der Dispersion. *Die Naturwissenschaften* 11 (43), 1923, s. 873-875.

- [17] RAMAN, C.V.: A new radiation. *Indian Journal of Physics* 2, 1928, s. 387-398.
- [18] LANDSBERG, G., MANDELSTAM, L.: Über die Lichtzerstreuung in Kristallen. *Zeitschrift Für Physik* 50 (11), 1928, s. 769-780.
- [19] SMITH, E., DENT, G.: *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005. 225 s. ISBN: 9780471496687.
- [20] YOUNG, M. et al.: Surface-enhanced Raman spectroscopy with a laser pointer light source and miniature spectrometer. *Canadian Journal of Chemistry* 82 (10), 2004, s. 1435-1441.
- [21] TUSCHEL, D.: Why Are the Raman Spectra of Crystalline and Amorphous Solids Different?. *Spectroscopy* 32 (3), 2017, s. 26-33.
- [22] SCHUMM, M. 2008. *ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semi-magnetic alloying, doping, and nanostructures*. [Dizertačná Práca]. Würzburg: Julius-Maximilians-Universität. 188 s.
- [23] MUCHUWENI, E., SATHIARAJ, T.S., NYAKOTYO, H.: Effect of annealing on the microstructural, optical and electrical properties of ZnO nanowires by hydrothermal synthesis for transparent electrode fabrication. *Materials Science & Engineering B* 227, 2018, s. 68-73.
- [24] PROCEK, M., PUSTELNY, T., STOLARCZYK, A.: Influence of External Gaseous Environments on the Electrical Properties of ZnO Nanostructures Obtained by a Hydrothermal Method. *Nanomaterials* 6 (12), 2016, s. 227-244.
- [25] ÖZGÜR, Ü., et al.: A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* 98 (4), 2005, s. 041301.
- [26] KLINGSHIRN, C.F., et al.: *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer, 2010. 361 s. ISBN: 978-3-642-10577-7.
- [27] KASAP, S.O.: *Principles of Electronic Materials and Devices*. McGraw-Hill Education, 2017. 888 s. ISBN: 978-0-07-802818-2.
- [28] MADELUNG, O., SCHULZ, M., WEISS, H.: *Landolt-Bornstein Group III: Condensed Matter*. Vol. 17F. Springer-Verlag, 1983. ISBN: 978-0387121604.
- [29] ASHRAFI, A., JAGADISH, C.: Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics* 102 (7), 2007, s. 071101.
- [30] DJURIŠIĆ, A.B., NG, A.M.C., CHEN, X.Y.: ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Progress in Quantum Electronics* 34 (4), 2010, s. 191-259.
- [31] *Vapor Pressure Calculator*. [online]. SCHMID, M. 2018. [cit: 2019-05-07]. Dostupné na: https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure
- [32] ZÚNIGA-PÉREZ, J., et al.: Polarity in GaN and ZnO: Theory, measurement, growth, and devices. *Applied Physics Reviews* 3, 2010, s. 041303, 1-100.

- [33] HAN, S-CH., et al.: Formation of Hexagonal Pyramids and Pits on V-/VI-Polar and III-/II-Polar GaN/ZnO Surfaces by Wet Etching. *Journal of The Electrochemical Society* 157 (1), 2010, s. D60-D64.
- [34] MOLLA, R.S. 2018 *A study on Manufacturing of Deformed Bar (G 60-400W) at Elite Iron and Steel Industries*. [Technická správa]. Dhaka: International University of Business Agriculture and Technology. 152 s.
- [35] OBA, F., et al.: Point defects in ZnO: an approach from first principles. *Science and Technology of Advanced Materials* 12, 2011, s. 034302.
- [36] ČÍŽEK, J., et al.: Origin of green luminescence in hydrothermally grown ZnO single crystals. *Applied Physics Letters* 106, 2015, s. 251902.
- [37] GONG, Y., et al.: Origin of defect-related green emission from ZnO nanoparticles: effect of surface modification. *Nanoscale Research Letters* 2 (6), 2007, s. 297-302.
- [38] HEO, Y.W., NORTON, D.P, PEARTON, S.J.: Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics* 98 (7), 2005, s. 073502.
- [39] RESHCHIKOV, M.A. et al.: Luminescence properties of defects in ZnO M. *Physica B* 401, 2007, s. 358-361.
- [40] DJURIŠIĆ, A.B., et al.: Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength. *Applied Physics Letters* 88 (10), 2006, s. 103107.
- [41] VLASENKO, L.S., WATKINS, G.D.: Optical detection of electron paramagnetic resonance in room-temperature electron-irradiated ZnO. *Physical Review B* 71 (12), 2005, s. 125210.
- [42] JIANG, L., et al.: Low-Temperature and Solution-Processable Zinc Oxide Transistors for Transparent Electronics. *ACS Omega* 2, 2017, s. 8990-8996.
- [43] LU, Y.F., et al.: The effects of thermal annealing on ZnO thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics* 88 (498), 2000, s. 498-502.
- [44] MINAMI, T., et al.: Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics* 24 (10), 1985, s. L781-L784.
- [45] HU, J., GORDON, R.G.: Textured fluorine-doped ZnO films by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their use in amorphous silicon solar cells. *Solar Cells* 30 (1), 1991, s. 437-450.
- [46] CHU, S., et al.: Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires. *Nature Nanotechnology* 6 (8), 2011, s. 506-510.
- [47] TANG, K., et al.: Recent progress of the native defects and p-type doping of zinc oxide. *Chinese Physics B* 26 (4), 2017, s. 047702.

- [48] VAN ZANT, P.: *Microchip Fabrication: A Practical Guide to Semiconductor Processing*. McGraw-Hill Education, 2014. 576 s. ISBN: 978-0071821018.
- [49] *Lecture 24: Doping*. [online]. NPTEL. 2014. [cit: 2019-05-07]. Dostupné na: <https://nptel.ac.in/courses/113106062/Lec24.pdf>
- [50] THANDAVAN, T.M.K., et al.: Enhanced Photoluminescence and Raman Properties of Al-Doped ZnO Nanostructures Prepared Using Thermal Chemical Vapor Deposition of Methanol Assisted with Heated Brass. *PLoS ONE* 10 (3), 2015, s. e0121756.
- [51] SUKEE, A., et al.: Preparation of Aluminum doped Zinc Oxide Thin Films on Glass Substrate by Sparking Process and Their Optical and Electrical Properties. *Journal of Physics: Conference Series* 901, 2017, s. 012153.
- [52] HORÁK, S. 2016. *Návrh efúzní cely pro depozici ultratenkých vrstev Sn a Zn*. [Bakalárska Práca]. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně. 56 s.
- [53] TALAKONDA, P.R.: *Excitation-Intensity (EI) Effect on Photoluminescence of ZnO Materials with Various Morphologies*. in THIRUMALAI, J., Luminiscence - An Outlook on the Phenomena and their Applications. InTechOpen, 2016. ISBN: 978-953-51-2763-5, s. 91-105.
- [54] ZENG, H., et al.: Microstructure Control of Zn/ZnO Core/Shell Nanoparticles and Their Temperature-Dependent Blue Emissions. *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (51), 2007, s. 14311-14317.
- [55] LI, H. et al.: A modified sequential deposition method for fabrication of perovskite solar cells. *Solar Energy* 126, 2016, s. 243–251.
- [56] YANG, W.S., et al.: Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells. *Science* 356 (6345), 2017, s. 1376-1379.
- [57] SHIRAYAMA, M., et al.: Degradation mechanism of CH₃NH₃PbI₃ perovskite materials upon exposure to humid air. *Journal of Applied Physics* 119, 2016, s. 115501.
- [58] BAKER, J., et al.: High throughput fabrication of mesoporous carbon perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* 5 (35), 2017, s. 18643-18650.
- [59] YUAN, H., et al.: All-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cell with 10.26% efficiency by spectra engineering. *Journal of Materials Chemistry A* 6, 2018, s. 24324-24329.
- [60] LI, Y., et al.: All-inorganic bifacial CsPbBr₃ perovskite solar cells with a 98.5%-bifacial factor. *Journal of Materials Chemistry A* 54, 2018, s. 8237-8240.
- [61] KULBAK, M., CAHEN, D., HODES, G.: How Important Is the Organic Part of Lead Halide Perovskite Photovoltaic Cells? Efficient CsPbBr₃ Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6 (13), 2015, s. 2452-2456.
- [62] PROTESESCU, L., et al.: Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters* 15, 2015, s. 3692-3696.

- [63] SONG, L., et al.: Efficient Inorganic Perovskite Light-Emitting Diodes with Polyethylene Glycol Passivated Ultrathin CsPbBr₃ Films. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8, 2017, s. 4148-4154.
- [64] ZHUANG, S., et al.: Green perovskite light emitting diodes based on the ITO/Al₂O₃/CsPbBr₃ heterojunction structure. *Optical Materials* 77, 2018, s. 25-29.
- [65] CHENG, L-P., et al.: Efficient CsPbBr₃ Perovskite Light-Emitting Diodes Enabled by Synergetic Morphology Control. *Advanced Optical Materials* 7 (4), 2018, s. 1801534.
- [66] HUANG, S., et al.: Morphology Evolution and Degradation of CsPbBr₃ Nanocrystals under Blue Light-Emitting Diode Illumination. *Applied Materials & Interfaces* 9, 2017, s. 7249-7258.
- [67] DUBROVSKII, V.G., et al.: Theoretical analysis of the vapor-liquid-solid mechanism of nanowire growth during molecular beam epitaxy. *Physical Review E* 73 (2), 2006, s. 021603.
- [68] CHOU, Y-CH., et al.: Controlling the Growth of Si/Ge Nanowires and Heterojunctions Using Silver-Gold Alloy Catalysts. *ACS Nano* 6 (7), 2012, s. 6407-6415.
- [69] OKSENBERG, E., et al.: Surface-Guided CsPbBr₃ Perovskite Nanowires on Flat and Faceted Sapphire with Size-Dependent Photoluminescence and Fast Photoconductive Response. *Nano Letters* 18, 2018, s. 424-433.